


UNIVERS

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

BAND CXXXVI.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1865.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN
VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND LX.

MIT EINER FIGURENTAFEL.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1865.

Inhaltsanzeige des CXXXVI. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Seite



ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXVI. Bandes erstes Heft.

Untersuchungen über Säuren aus der Acrylsäure-Reihe;

von *E. Frankland* und *B. F. Duppa.*

1) Umwandlung der Säuren aus der Milchsäure-Reihe in die der Acrylsäure-Reihe.

(Gelesen vor der Chemical Society zu London am 15. Juli 1865.)

Die Acrylsäure- oder Oelsäure-Reihe, wenn sie auch durch eine ziemlich zahlreiche Anzahl von Gliedern repräsentirt ist, hat bisher merkwürdigerweise nur in geringerem Grade die Aufmerksamkeit der Chemiker zugewendet erhalten, und diefs gilt namentlich in Beziehung auf die Frage, welche Constitution diesen Säuren zukommt. Dafs diese Reihe vergleichungsweise so vernachlässigt worden ist, beruht ohne Zweifel darauf, dafs die zu ihr gehörigen Säuren bisher eine sehr isolirte Stellung einnahmen, so fern sie nur wenig Verknüpfungspunkte nach anderen Familien organischer Verbindungen hin boten, von welchen aus sich eine wahrscheinliche Hypothese über ihre innere Architectur hätte bilden lassen. Wir haben jedoch das Vertrauen, dafs die Eröffnung eines

neuen Pfades, welcher einen leichteren Zugang zu dieser Reihe gestattet, wesentlich zur Vervollständigung der Erkenntnifs dieser Säuren beitragen wird, namentlich da dieselbe zugleich eine Ansicht über ihre Structur erschliefst, welche kaum einen Zweifel bezüglich ihrer atomistischen Constitution läfst.

Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Leucinsäure- oder Diäthoxalsäure-Aethyläther.

Bei allmäligem Zusatze von Dreifach-Chlorphosphor zu Leucinsäureäther tritt eine beträchtliche Temperaturerhöhung ein und Ströme von Chlorwasserstoffsäure werden entwickelt. Zur Vervollständigung der Einwirkung ist es jedoch nöthig, das Gemische in einem Destillationsapparat, welcher das Verdampfende condensirt zurückfliefsen läfst, einige Stunden lang zu erhitzen, bei welcher Operation sich eine beträchtliche Menge amorphen Phosphors abscheidet. Sobald die Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure aufgehört hat, mufs der Inhalt der Retorte fast bis zur Trockne abdestillirt und das Destillat vorsichtig mit Wasser gemischt werden. Eine Schichte einer ätherischen Flüssigkeit sammelt sich dann an der Oberfläche, welche nach wiederholtem Waschen, erst mit Wasser und dann mit verdünnter Lösung von kohlensaurem Natrium, zwischen 162 und 168° C. siedet.

Mehrere Unzen Leucinsäureäther gaben bei dieser Behandlung etwa zwei Drittheile ihres Volums von diesem ätherartigen Product. Nach dem Trocknen mittelst Chlorcalcium ging der gröfsere Theil desselben bei der Rectification bei 165° C. über. Diese Flüssigkeit war vollkommen frei von Chlor und ergab bei der Analyse die folgenden Resultate:

0,2885 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,709 CO_2 und 0,2549 H_2O.

Diese Zahlen entsprechen, wie sich aus der nachstehenden Vergleichung ergiebt, der Formel $C_8H_{14}O_2$.

	berechnet		gefunden
C_8	96	67,60	67,02
H_{14}	14	9,86	9,82
O_2	32	22,54	—
	142	100,00.	

Auf Grund von Betrachtungen, welche weiter unten ihren Platz finden, sehen wir diesen Körper an als den Aethyläther der Aethylcrotonsäure, welche letztere Crotonsäure ist, in der 1 At. Wasserstoff durch Aethyl ersetzt ist:

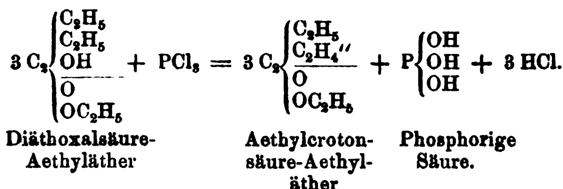


Crotonsäure;



Aethylcrotonsäure.

Der Aethylcrotonsäure-Aethyläther entsteht also durch die Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Diäthoxalsäure-Aethyläther, gemäfs der Gleichung:



$$3\,C_2\begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ OH \\ O \\ OC_2H_5 \end{cases} + PCl_3 = 3\,C_2\begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_4'' \\ O \\ OC_2H_5 \end{cases} + P\begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} + 3\,HCl.$$

Diäthoxalsäure-Aethyläther — Aethylcrotonsäure-Aethyläther — Phosphorige Säure.

Der *Aethylcrotonsäure-Aethyläther* ist eine farblose durchsichtige leicht bewegliche Flüssigkeit von brennendem Geschmack und sehr durchdringendem Geruch, welcher zugleich an den von Pfeffermünzöl und den von Pilzen erinnert. Er ist fast unlöslich in Wasser, welchem er jedoch seinen eigenthümlichen Geschmack und Geruch in hohem Grade mittheilt. Alkohol und Aether lösen ihn nach allen Verhältnissen. Sein specifisches Gewicht ist = 0,9203 bei 13° C. Der Luft ausgesetzt oxydirt er sich nicht, und durch Wasser wird er nicht zersetzt. Er siedet bei 165° C. und destillirt ohne Zersetzung zu erleiden. Eine Bestimmung der Dampfdichte nach Gay-Lussac's Verfahren ergab die folgenden Data:

Gewicht der angewandten Substanz . . .	0,1725 Grm.
Beobachtetes Volum des Dampfes . . .	54,66 CC.
Temperatur des Bades	190° C.
Barometerstand	752 MM.
Höhe des Quecksilberstands in der Röhre über den aufserhalb	94,5 MM.
Der Höhe der Wallrathsäule entsprechende Quecksilbersäule	15,7 MM.

Aus diesen Daten berechnet sich die Dampfdichte zu 4,83, während die der oben gegebenen Formel für eine Condensation auf 2 Volume (H_2O = 2 Vol.) entsprechende theoretische Zahl 4,90 ist.

Bei dem Kochen des Aethylcrotonsäure-Aethyläthers mit alkoholischer Kalilösung wird er vollständig zersetzt unter Bildung von Alkohol und dem Kaliumsalz der Aethylcrotonsäure. Nach Behandlung der Lösung mit Wasser und Verjagen des Alkohols durch Verdampfen wurde das äthylcrotonsaure Kalium mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt und der Destillation unterworfen. Eine ölige Flüssigkeit ging zusammen mit viel Wasser über und erstarrte noch bevor sie aus dem Kühlapparat austrat, so dafs dieser warm gehalten werden mufste um eine Verstopfung desselben durch das krystallinische Product zu verhüten. Die ganze Menge des Destillats zeigte bei dem Erwärmen das Aussehen eines farblosen, auf der Oberfläche des Wassers schwimmenden Oels, und bei dem Erkalten erstarrte die ölige Schichte zu einer Masse glänzender Krystalle, deren einige sich abwärts in das Wasser bis zu einer Tiefe von 4 Zoll erstreckten. Diese Krystalle sind, zwischen Fliefspapier geprefst und über Schwefelsäure im leeren Raume getrocknet, specifisch schwerer als Wasser, obgleich das Oel, welches durch das Schmelzen derselben entsteht, auf Wasser schwimmt. Bei der Analyse ergaben sie folgende Resultate :

0,2524 Grm. gaben 0,5799 CO_2 und 0,2002 H_2O.

Diese Zahlen entsprechen den nach der Formel der Aethylcrotonsäure



sich berechnenden :

	berechnet		gefunden
C_6	72	63,15	62,66
H_{10}	10	8,77	8,81
O_2	32	28,08	—
	114	100,00.	

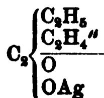
Die *Aethylcrotonsäure* krystallisirt sehr leicht nach dem Schmelzen in grofsen glänzenden vierseitigen Prismen, welche bei 39,5° C. schmelzen und einen eigenthümlichen, etwas dem eines Gemisches von Pyrogallussäure und Benzoësäure ähnlichen Geruch besitzen. Sie sublimirt bei gewöhnlicher Temperatur, ist sehr leicht löslich in Alkohol und in Aether, aber nur wenig in Wasser. Ihre wässerige Lösung röthet Lackmus stark uud neutralisirt die stärksten Basen. Die Salze der Aethylcrotonsäure zeichnen sich im Allgemeinen durch die Leichtigkeit aus, mit welcher sie bei dem Verdampfen ihrer Lösungen basisch werden. Das Kalium-, das Natrium- und das Baryumsalz sind seifenartig, namentlich die beiden ersteren, die sich aus ihren concentrirten Lösungen ausscheiden und auf der Oberfläche derselben schwimmen. Das Silber-, das Kupfer- und das Bleisalz sind in Wasser nur sehr wenig löslich.

Das *Silbersalz* der Aethylcrotonsäure wird durch Mischen mäfsig concentrirter Lösungen des Ammoniumsalzes und von salpetersaurem Silber als ein weifser krystallinischer Niederschlag erhalten. Auf einem Filter mit Wasser gut gewaschen und dann im leeren Raume getrocknet ergab es bei der Analyse die folgenden Zahlen :

I. 0,4022 Grm. gaben 0,4796 CO_2 und 0,1464 H_2O.

II. 0,3380 Grm. gaben 0,1654 Ag.

Folgende Vergleichung zeigt, dafs diese Resultate sehr genau entsprechen der Formel



	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_6	72	32,58	32,52	—
H_9	9	4,07	4,05	—
O_2	32	14,48	—	—
Ag	108	48,87	—	48,93
	221	100,00.		

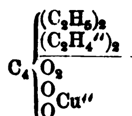
Dieses Silbersalz krystallisirt aus Wasser in kleinen Schuppen, welche sich im Lichte oder bei einer Temperatur von 100° C. nur wenig färben. Bei dem Kochen oder selbst bei dem Verdampfen der Lösung über Schwefelsäure verliert dieses Salz Säure; ein auf diese Art im leeren Raume erhaltenes Präparat gab bei der Analyse 30,78 pC. Kohlenstoff, 4,04 pC. Wasserstoff und 49,95 pC. Silber.

Das *Kupfersalz* der Aethylcrotonsäure wird durch Zusatz einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer zu einer von äthylcrotonsaurem Ammonium leicht als ein schöner grünlichblauer Niederschlag erhalten, welcher, gut gewaschen und dann im leeren Raume getrocknet, bei der Analyse folgende Resultate gab :

I. 0,3052 Grm. gaben 0,5442 CO_2 und 0,1748 H_2O.

II. 0,2127 Grm. gaben 0,0570 CuO.

Diese Zahlen entsprechen genügend den nach der Formel

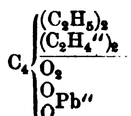


sich berechnenden :

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
C_{12}	144	49,74	48,63	—
H_{18}	18	6,22	6,36	—
O_4	64	22,11	—	—
Cu	63,5	21,93	—	21,41
	289,5	100,00.		

Dafs die vorstehende Analyse zu wenig Kohlenstoff ergab, beruht ohne Zweifel darauf, dafs dieses Salz so sehr leicht Säure verliert. Ein Präparat, welches nur einige Minuten mit Wasser zum Sieden erhitzt worden war, ergab 43,54 pC. Kohlenstoff, 5,66 pC. Wasserstoff und 27,07 pC. Kupfer.

Das *Bleisalz* der Aethylcrotonsäure wurde dargestellt durch Mischen der Lösungen von essigsaurem Blei und äthylcrotonsaurem Ammonium. Es scheidet sich als ein glänzend weifser molkiger, in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag aus, dessen Zusammensetzung der Formel



entsprechend gefunden wurde.

0,4265 Grm. gaben 0,5149 CO_2, 0,1647 H_2O und 0,2169 PbO.

	berechnet		gefunden
C_{12}	144	33,26	32,93
H_{18}	18	4,16	4,29
O_4	64	14,78	15,58
Pb	207	47,80	47,20
	433	100,00	100,00.

Einwirkung des Kalihydrats auf Aethylcrotonsäure. — Wird Aethylcrotonsäure mit einem grofsen Ueberschufs von Kalihydrat gemischt auf etwa 180° C. erhitzt, so entwickelt sich Wasserstoffgas in grofser Menge, und die rückständige

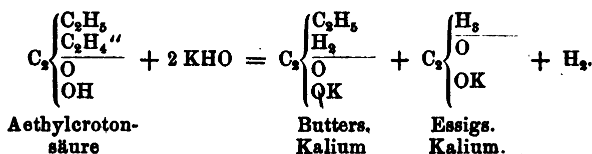
Masse giebt, mit Wasser und mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt und destillirt, ein saures Destillat, das sich nach Liebig's Verfahren der fractionirten Neutralisation vollständig zu zwei Säuren zerlegen läfst. Die eine dieser Säuren ist Buttersäure, wie die Analyse des Silbersalzes derselben auswies :

0,2904 Grm. gaben 0,2599 CO_2, 0,0959 H_2O und 0,1613 Ag.

	berechnet		gefunden
C_4	48	24,61	24,41
H_7	7	3,59	3,67
O_2	32	16,42	16,38
Ag	108	55,38	55,54
	195	100,00	100,00.

Die zweite Säure ist Essigsäure; das Silbersalz derselben krystallisirte in Nadeln, welche bei dem Glühen 63,82 pC. Ag hinterliefsen (der berechnete Silbergehalt des essigsauren Silbers ist 64,64 pC.).

Die Aethylcrotonsäure wird also durch Kalihydrat zersetzt, indem unter Freiwerden von Wasserstoff buttersaures und essigsaures Kalium entstehen, gemäfs der Gleichung :



$$C_2\begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_4'' \\ O \\ OH \end{cases} + 2\,KHO = C_2\begin{cases} C_2H_5 \\ H_2 \\ O \\ OK \end{cases} + C_2\begin{cases} H_3 \\ O \\ OK \end{cases} + H_2.$$

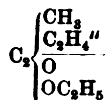
Aethylcrotonsäure — Butters. Kalium — Essigs. Kalium.

Dieselben Resultate giebt bei der Zersetzung durch Kalihydrat auch die mit der Aethylcrotonsäure isomere Pyroterebinsäure *). Den Grund dieser Identität der Producte aus isomeren Verbindungen erklären wir weiten unten.

*) Chautard in J. pharm. [3] XXVIII, 192

Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Aethomethoxalsäure-Aethyläther.

Wird Aethomethoxalsäure-Aethyläther mit Dreifach-Chlorphosphor behandelt, so nimmt man dieselben Erscheinungen wie bei der oben besprochenen correspondirenden Reaction wahr. Nach vollständiger Beendigung der Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure wurde die Flüssigkeit der Destillation unterworfen und das Destillat erst mit Wasser und dann mit verdünnter Lösung von kohlensaurem Natrium gewaschen. Wie in dem vorher besprochenen Falle schied sich auch jetzt eine ätherartige Flüssigkeit ab, die nach dem Trocknen mittelst Chlorcalcium rectificirt wurde. Wir haben die Zusammensetzung dieses Aethers nicht durch die Analyse festgestellt, aber nach der Bildungsweise desselben und den Producten, welche er bei der Zersetzung durch alkoholische Kalilösung giebt, kann kein Zweifel darüber sein, dafs er mit dem Aethylcrotonsäure-Aethyläther homolog ist und ihm die Formel $C_7H_{12}O_2$ zukommt. — Dieselben Betrachtungen, welche uns das ätherartige Product der zuerst besprochenen Reaction als Aethylcrotonsäure-Aethyläther ansehen liefsen, lassen der zuletzt besprochenen Aetherart die Bezeichnung *Methylcrotonsäure-Aethyläther* und die Formel

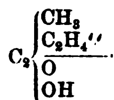


$$C_2\begin{cases}CH_3\\ \underline{C_2H_4''}\\ O\\ OC_2H_5\end{cases}$$

beilegen.

Der Methylcrotonsäure-Aethyläther ist eine farblose, durchsichtige, leichtbewegliche Flüssigkeit, die bei 156° C. siedet, und einen unerträglichen und sehr hartnäckigen Geruch nach abgewelkten Pilzen und einen brennenden Geschmack besitzt. Er ist specifisch leichter als Wasser, und in dieser Flüssigkeit unlöslich. In Alkohol und in Aether

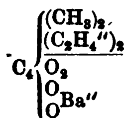
löst er sich nach allen Verhältnissen. Bei der Behandlung mit siedender alkoholischer Kalilösung wird er rasch zersetzt, unter Bildung von Alkohol und dem Kaliumsalz der Methylcrotonsäure. Eine wässerige Lösung dieses Salzes giebt nach Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure bei der Destillation einen schönen krystallinischen Körper, die Methylcrotonsäure



$$C_2\begin{cases}CH_3\\ C_2H_4''\\ \hline O\\ OH\end{cases}.$$

Die *Methylcrotonsäure* schmilzt bei 62° C. und krystallisirt bei dem Erkalten in glänzenden Nadeln, welche beträchtlich löslicher in Wasser sind als die Aethylcrotonsäure. Sie besitzt denselben aromatischen Geruch wie die eben genannte Säure, aber in noch intensiverem Grade, und zeigt auch in ihren anderen Eigenschaften viele Aehnlichkeit mit derselben. Ihre Salze haben eine grofse Neigung, bei dem Verdampfen ihrer Lösungen basisch zu werden. Wir haben das Baryumsalz und das Silbersalz untersucht.

Das *Baryumsalz* der Methylcrotonsäure wird leicht erhalten durch Zusatz von kohlensaurem Baryum zu einer heifsen Lösung von Methylcrotonsäure, Filtriren und Eindampfen des Filtrats im leeren Raum über Schwefelsäure. Das sich ausscheidende Salz ist nur schwierig krystallisirbar; im leeren Raume getrocknet ergab es 39,90 pC. Baryum, während nach der Formel

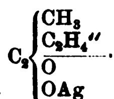


$$C_4\begin{cases}(CH_3)_2\\ (C_2H_4'')_2\\ \hline O_2\\ O\\ O\end{cases}Ba''$$

sich 40,89 pC. Baryum berechnen. Dieses Salz ist sehr leicht löslich in Wasser.

Das *Silbersalz* der Methylcrotonsäure wird am Besten dargestellt durch Fällen einer mäfsig concentrirten Lösung

von methylcrotonsaurem Baryum mit salpetersaurem Silber. Das Silbersalz scheidet sich als ein weifses krystallinisches Pulver aus, auf welches Licht nur wenig einwirkt und das in Wasser nur sehr wenig löslich ist; die Zusammensetzung entspricht der Formel

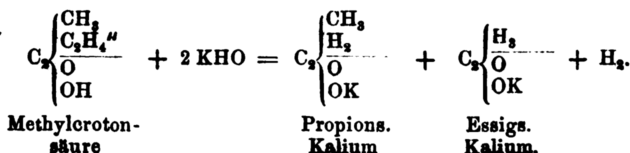


0,2246 Grm. gut mit Wasser gewaschenes und im leeren Raume getrocknetes Salz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,2417 CO_2, 0,0735 H_2O und 0,1167 Ag.

	berechnet		gefunden
C_5	60	28,99	29,35
H_7	7	3,38	3,63
O_2	32	15,46	15,06
Ag	108	52,17	51,96
	207	100,00	100,00.

Einwirkung des Kalihydrats auf Methylcrotonsäure. — Bei dem Erhitzen von Methylcrotonsäure mit überschüssigem Kalihydrat entweicht Wasserstoff in reichlicher Menge und der Rückstand giebt bei der Destillation mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure ein Säuregemische, welches sich durch fractionirte Neutralisation zu Propionsäure und Essigsäure zerlegen läfst. Die Baryumsalze der beiden Säuren gaben 47,86 und 51,97 pC. Baryum. Der theoretische Baryumgehalt des propionsauren Salzes ist 48,41, der des essigsauren Salzes 52,73 pC.

Die Methylcrotonsäure wird also durch Kalihydrat unter Wasserstoffentwickelung zu Propionsäure und Essigsäure gespalten, gemäfs der Gleichung :



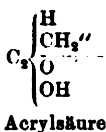
Die Einwirkung des Kalihydrats auf die Methylcrotonsäure geht somit in derselben Weise vor sich, wie die auf die mit der Methylcrotonsäure isomere Angelicasäure *). Es zeigt diefs, dafs die Umwandlung des in dem Aethomethoxalsäure-Aethyläther enthaltenen Atomes Wasserstoffhyperoxyd zu Wasser nur auf Kosten des in die Constitution eingehenden Aethyls bewirkt wird und das Methyl unberührt bleibt.

Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Dimethoxalsäure-Aethyläther.

Dimethoxalsäure-Aethyläther wird leicht, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, durch Dreifach-Chlorphosphor angegriffen, aber um die Einwirkung vollständig sein zu lassen, ist es nöthig, die Mischung mehrere Stunden lang in einem Kolben, auf welchen eine das Verdampfende zurückleitende Kühlröhre aufgesetzt ist, sieden zu lassen und einen Ueberschufs von Dreifach-Chlorphosphor anzuwenden. Wenn die Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure ganz aufgehört hat, kann man den Inhalt des Kolbens in einem Oelbad fast bis zur Trockne abdestilliren, das Destillat vorsichtig mit Wasser mischen und die oben aufschwimmende ätherische Schichte durch Decantiren trennen. Nach dem Waschen derselben mit Wasser und einer Lösung von kohlensaurem Natrium, Trocknen mittelst Chlorcalcium und Rectification besitzt der neue Aether folgende Eigenschaften. Er ist eine farblose durchsichtige, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit, welche den ekelerregenden Geruch abgewelkter Pilze in sehr hohem Grade besitzt. Dieser Geruch ist in dem Mafse stärker, als das Atomgewicht dieser Körper ein niedrigeres ist, und erreicht seinen Höhepunkt in dem jetzt zu beschreibenden

*) Diese Annalen LXXXVI, 262.

Körper. Nach seiner Bildungsweise und nach der Zusammensetzung der aus ihm zu erhaltenden Säure hat dieser Aether ohne Zweifel die Zusammensetzung des Crotonsäure-Aethyläthers, aber die Zersetzung der Säure bei dem Erhitzen mit Kalihydrat zeigt, dafs er nur isomer und nicht identisch mit Crotonsäure-Aethyläther ist. Wir werden am Schlusse dieser Abhandlung unsere Gründe dafür angeben, wefshalb wir diesen Aether als die Aethylverbindung der Methacrylsäure ansehen, d. h. einer Säure, die sich von der Acrylsäure durch die Ersetzung von 1 At. Wasserstoff in derselben durch 1 At. Methyl ableitet :



$C_2\begin{cases}H\\CH_2''\\O\\OH\end{cases}$

Acrylsäure



$C_2\begin{cases}CH_3\\CH_2''\\O\\OH\end{cases}$

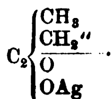
Methacrylsäure.

Der Methacrylsäure-Aethyläther wird durch kochende alkoholische Kalilösung leicht zersetzt, unter Bildung von Alkohol und dem Kaliumsalz der Methacrylsäure, welches aus der alkoholischen Lösung in schönen Blättchen krystallisirt. Dieses Kaliumsalz giebt bei der Destillation mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure freie *Methacrylsäure*, die zuerst als ölige Schichte an der Oberfläche des Destillates aufschwimmt, sich aber dann in dem zugleich mit ihr übergehenden Wasser auflöst.

Die Methacrylsäure ist ein farbloses Oel, welches bei 0° C. nicht erstarrt und einen schwachen, dem der Pyrogallussäure ähnlichen Geruch besitzt. Sie reagirt stark sauer, und ihre Salze haben dieselbe Neigung, bei dem Eindampfen ihrer Lösungen Säure zu verlieren, wie die der anderen Glieder der Acrylsäure-Familie.

Das *Silbersalz* der Methacrylsäure wird am Besten rein erhalten durch Fällen des methacrylsauren Ammoniums mit salpetersaurem Silber. Es scheidet sich als ein weifser Nie-

derschlag aus, der nur wenig löslich in Wasser ist und auf welchen Licht nur wenig Einwirkung ausübt. Die Zusammensetzung dieses Salzes ergab sich entsprechend der Formel



0,3038 Grm. des nach dem Waschen im leeren Raum über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff 0,2785 CO_2, 0,0780 H_2O und 0,1705 Ag.

	berechnet		gefunden
C_4	48	24,87	25,00
H_5	5	2,59	2,85
O_2	32	16,54	16,03
Ag	108	56,00	56,12
	193	100,00	100,00.

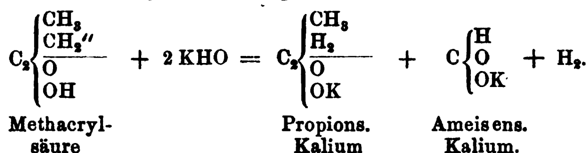
Das *Baryumsalz* der Methacrylsäure ist sehr leicht löslich in Wasser und wird bei dem Verdunsten seiner Lösung, im leeren Raum sowohl als durch Erwärmen, als eine durchscheinende gummiartige Masse erhalten. — Das *Kupfersalz* der Methacrylsäure ist, anders sich verhaltend wie das mit ihm isomere crotonsaure Kupfer, ziemlich löslich in Wasser.

Einwirkung des Kalihydrats auf Methacrylsäure. — Wird Methacrylsäure mit überschüssigem Kalihydrat bis nahe zur Temperatur des siedenden Oeles erhitzt, so entwickelt sich viel Wasserstoffgas und die rückständige Masse giebt bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure ein saures Destillat, welches bei dem Kochen mit Quecksilberoxyd das letztere nicht reducirt, also keine Ameisensäure enthält. Das saure Destillat wurde zu einem Silbersalz umgewandelt; das letztere ergab nach dem Trocknen im leeren Raume die Zusammensetzung des propionsauren Silbers.

0,3163 Grm. gaben 0,2299 CO_2, 0,0802 H_2O und 0,1874 Ag.

	berechnet		gefunden
C_3	36	19,89	19,83
H_5	5	2,76	2,82
O_2	32	17,68	18,10
Ag	108	59,67	59,25
	181	100,00	100,00.

Die Methacrylsäure wird also bei dem Erhitzen mit Kalihydrat unter Wasserstoffentwickelung zu Propionsäure und Ameisensäure umgewandelt, gemäfs der Gleichung :



$$C_2\left\{\begin{matrix}CH_3\\ CH_2''\\ \overline{O}\\ OH\end{matrix}\right. + 2\,KHO = C_2\left\{\begin{matrix}CH_3\\ H_2\\ \overline{O}\\ OK\end{matrix}\right. + C\left\{\begin{matrix}H\\ O\\ OK\end{matrix}\right. + H_2.$$

Methacrylsäure — Propions. Kalium — Ameisens. Kalium.

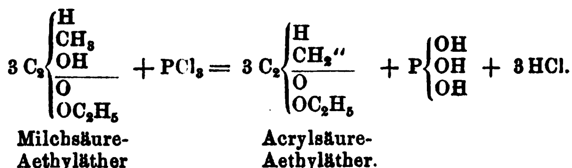
Dafs das Destillat frei von Ameisensäure war, widerspricht keineswegs der im Vorstehenden gegebenen Deutung der Reaction und kann nicht überraschen, wenn man sich daran erinnert, dafs die Ameisensäure bei dem Erhitzen mit Kalihydrat leicht unter Wasserstoffentwickelung zu Oxalsäure umgewandelt wird; und es ist auch zu erwähnen, dafs die für diese Zersetzung der Methacrylsäure nöthige Temperatur weit über der für die Zersetzung der Aethyl- oder der Methylcrotonsäure erforderlichen liegt. Obgleich auch die Oxalsäure wiederum durch Kalihydrat bei stärker erhöhter Temperatur unter Wasserstoffentwickelung zu Kohlensäure umgewandelt wird, erwarteten wir doch mindestens Spuren von Oxalsäure unter den Zersetzungsproducten zu finden; aber in dieser Erwartung fanden wir uns getäuscht und es wurde also nöthig, das Verhalten der Ameisensäure selbst bei Einwirkung von überschüssigem Kalihydrat bei derselben Temperatur zu untersuchen. Wir brachten also Oxalsäure zusammen mit überschüssigem Kalihydrat in dasselbe Bad. Die letztere Säure wurde bei der für die Zersetzung der Methacrylsäure angewendeten Temperatur nicht im Geringsten

angegriffen; andererseits entwickelte sich viel Wasserstoff aus der Ameisensäure, während doch das rückständige Product derselben, bei Beendigung der Reaction, keine Spur Oxalsäure enthielt. Es ist somit klar, dafs bei der für die Zersetzung der Methacrylsäure durch Kalihydrat nöthigen Temperatur die Ameisensäure sofort, ohne eine intermediäre Bildung von Oxalsäure, zu Kohlensäure umgewandelt wird.

Dieses Resultalt der Einwirkung von Kalihydrat auf Methacrylsäure beweist den Isomerismus der letzteren mit Crotonsäure, welche bei derselben Behandlung nur Essigsäure giebt.

Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Milchsäure-Aethyläther.

Wenn die in dem Vorstehenden beschriebene Reaction sich in homologer Weise bis zum Milchsäure-Aethyläther fortsetzte, müfste Acrylsäure-Aether entstehen, gemäfs der Gleichung :



$$3\,C_2\begin{cases}H\\CH_3\\OH\\O\\OC_2H_5\end{cases} + PCl_3 = 3\,C_2\begin{cases}H\\CH_2''\\O\\OC_2H_5\end{cases} + P\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + 3\,HCl.$$

Milchsäure-Aethyläther — Acrylsäure-Aethyläther.

Man findet jedoch häufig Schwierigkeiten, eine allgemeinere Reaction dieser Art bis an die untere Grenze der Reihe wirklich zur Ausführung zu bringen; so z. B. lassen sich die Reactionen für die Bildung von Ketonen und Anhydriden nicht bis zur Ameisensäure ausdehnen, und wir waren defshalb nicht ganz unvorbereitet dafür, dafs der Versuch, Acrylsäureäther aus Milchsäureäther entstehen zu lassen, mifslingen könne. Und in der That finden wir, dafs die Reaction, welche bei Diäthoxalsäure-, Aethomethoxalsäure- und Dimethoxalsäure-Aethyläther so scharf und bestimmt vor sich

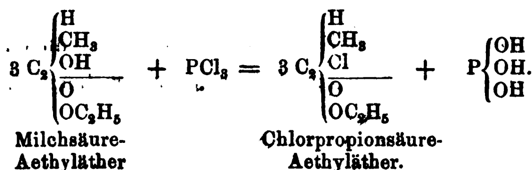
geht, bei dem Versuch ihrer Anwendung auf Milchsäure- oder Methydroxalsäure-Aethyläther gänzlich fehlschlägt.

Bei dem Zusatz von Dreifach-Chlorphosphor zu Milchsäure-Aethyläther findet fast noch lebhaftere Einwirkung statt als in den vorher beschriebenen Fällen, und Ströme von Chlorwasserstoffsäure entwickeln sich; es sieht ganz so aus, wie wenn die Einwirkung so wie bei den anderen Aethern aus der Milchsäure-Familie vor sich ginge. Aber wenn man das ätherartige Product so wie vorher scheidet und reinigt, so findet man, dafs es mit grüngesäumter Flamme brennt, was für die Anwesenheit von Chlor characteristisch ist. Bei der Analyse ergab dieser Aether Zahlen, welche mit den nach der Formel des zuerst von Wurtz aus Lactylchlorid und Natriumäthylat dargestellten Chlorpropionsäure-Aethyläthers sich berechnenden sehr genau stimmen.

0,2889 Grm. gaben 0,4598 CO_2 und 0,1736 H_2O.

	berechnet f. $C_3H_4Cl(C_2H_5)O_2$		gefunden
C_5	60	43,95	43,41
H_9	9	6,59	6,68
Cl	35,5	26,01	—
O_2	32	23,45	—
	136,5	100,00.	

Dieser Aether hat denselben Siedepunkt (144° C.), wie die von Wurtz erhaltene Verbindung, und ist wie es scheint in jeder Beziehung identisch mit derselben. Die Bildung des Chlorpropionsäure-Aethyläthers bei der jetzt zu besprechenden Reaction erklärt sich nach der folgenden Gleichung, welche jedoch die Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure unberücksichtigt läfst:

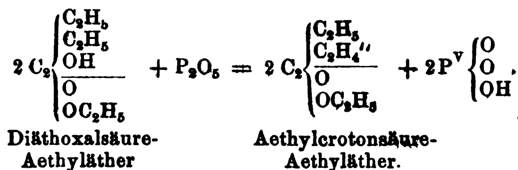


$$3\,C_2\begin{cases}H\\CH_3\\OH\\\hline O\\OC_2H_5\end{cases} + PCl_3 = 3\,C_2\begin{cases}H\\CH_3\\Cl\\\hline O\\OC_2H_5\end{cases} + P\begin{cases}OH\\OH.\\OH\end{cases}$$

Milchsäure-Aethyläther — Chlorpropionsäure-Aethyläther.

Man kann kaum daran zweifeln, dafs das einzeln stehende Wasserstoffatom im Milchsäure-Aethyläther eine wichtige, wenn auch noch unbekannte Rolle bei dieser Reaction spielt; und es ist nicht unwahrscheinlich, dafs, in der ersten Phase der Einwirkung, dieses Wasserstoffatom zugleich mit Wasserstoffhyperoxyd aus dem Milchsäure-Aethyläther austritt und als Chlorwasserstoff entweicht. Die Erfordernisse der Atomicität verlangen jedoch, dafs die Stelle dieses Wasserstoffatoms durch einen anderen einatomigen Körper ausgefüllt werde; dieser ist wahrscheinlich eine Phosphorverbindung, denn eine beträchtliche Menge Phosphor wurde in dem rohen Aether nachgewiesen. Die schliefsliche Bildung von Chlorpropionsäure-Aethyläther läfst sich wohl durch die Annahme erklären, dafs diese Phosphorverbindung während des nachherigen Waschens des Aethers wiederum durch Wasserstoff ersetzt wird. Diesen Punkt hoffen wir jedoch in einer späteren Mittheilung noch weiter aufzuklären.

Im Zusammenhang mit dieser Reaction haben wir zu erwähnen, dafs Phosphorsäure-Anhydrid in derselben Weise, wie Dreifach-Chlorphosphor, den Aethern der Milchsäure Wasser zu entziehen scheint. So wird Diäthoxalsäure-Aethyläther bei mäfsigem Erwärmen mit Phosphorsäure-Anhydrid sofort zu Aethylcrotonsäure-Aethyläther umgewandelt, gemäfs der Gleichung :



$$2\,C_2\left\{\begin{array}{l}C_2H_5\\C_2H_5\\OH\\\hline O\\OC_2H_5\end{array}\right. + P_2O_5 = 2\,C_2\left\{\begin{array}{l}C_2H_5\\C_2H_4''\\\hline O\\OC_2H_5\end{array}\right. + 2P^{v}\left\{\begin{array}{l}O\\O\\OH\end{array}\right. .$$

Diäthoxalsäure-Aethyläther — Aethylcrotonsäure-Aethyläther.

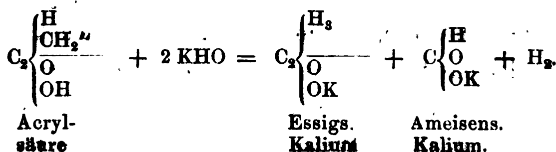
Wir haben nicht die Hoffnung aufgegeben, durch Anwendung dieser Reaction auf Milchsäureäther den letzteren zu Acrylsäureäther umzuwandeln.

Ueber die Beziehungen der künstlichen zu den natürlichen Säuren der Acrylsäure-Reihe.

In dem Vorhergehenden haben wir die Umwandlung von drei durch Synthese erhaltenen Säuren der Milchsäure-Reihe in Säuren der Acrylsäure-Reihe beschrieben. Wir haben angegeben, dafs diese umgewandelten Säuren isomer und nicht identisch mit gewissen natürlich vorkommenden Säuren von derselben Zusammensetzung sind; aber es ist jetzt nöthig, etwas mehr in's Einzelne eingehend die zwischen den umgewandelten und den natürlichen Säuren bestehenden Beziehungen und die Ursache der für sie sich zeigenden Isomerie zu untersuchen.

Bei Betrachtung der oben gegebenen Formel der Acrylsäure ergiebt sich, dafs diese Säure das niedrigste mögliche Glied der Reihe sein mufs und dafs sie nicht einer isomeren Umwandlung fähig ist, abgesehen davon, wie eine Aenderung in der Stellung der Atome in Beziehung auf den gruppirenden Kohlenstoff eine solche Isomerie bedingen könnte — eine Annahme, welche bis jetzt noch in keiner Weise eine thatsächliche Unterstützung gefunden hat. Es ist also gewifs, dafs die Acrylsäure keine auf einer Aenderung in der Zusammensetzung der constituirenden Radicale beruhende isomere Modification haben kann.

Die Acrylsäure giebt bekanntlich bei dem Erhitzen mit Kalihydrat unter Entwickelung von Wasserstoff Essigsäure und Ameisensäure, entsprechend der Gleichung :

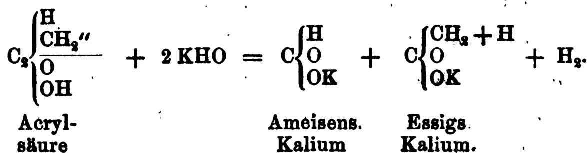


$$C_2\begin{cases}H\\ CH_2''\\ \overline{O}\\ OH\end{cases} + 2\,KHO = C_2\begin{cases}H_3\\ \overline{O}\\ OK\end{cases} + C\begin{cases}H\\ O\\ OK\end{cases} + H_2.$$

Acrylsäure — Essigs. Kalium — Ameisens. Kalium.

Diese Zersetzungsweise nimmt an, dafs einfach das zweiatomige Methylen durch zwei Wasserstoffatome ersetzt

und das ausgeschiedene Methylen zugleich zu Ameisensäure oxydirt werde. Aber diese Reaction läfst sich noch nach einer anderen und keineswegs unwahrscheinlichen Betrachtungsweise auffassen : nämlich dafs das Acrylsäure-Molecul in Folge der Trennung der zwei dominirenden Kohlenstoffatome ganz aus einander gehe und ein Uebergang aus dem sechsatomigen in den vieratomigen Kohlenstofftypus statthabe, entsprechend der Gleichung :



$$C_2\begin{cases}H\\ CH_2''\\ \overline{O}\\ OH\end{cases} + 2\,KHO = C\begin{cases}H\\ O\\ OK\end{cases} + C\begin{cases}CH_2+H\\ O\\ OK\end{cases} + H_2.$$

Acrylsäure — Ameisens. Kalium — Essigs. Kalium.

Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Betrachtungsweisen zu treffen, ist unmöglich, so lange die zwei über der horizontalen Linie in der Formel stehenden Radicale unter einander um Ein Kohlenstoffatom differiren, wie diefs bei der Acrylsäure und der Methylcrotonsäure der Fall ist :

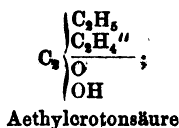


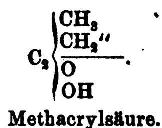
$$C_2\begin{cases}H\\ CH_2''\\ \overline{O}\\ OH\end{cases}; \qquad C_2\begin{cases}CH_3\\ C_2H_4''\\ \overline{O}\\ OH\end{cases}.$$

Acrylsäure — Methylcrotonsäure.

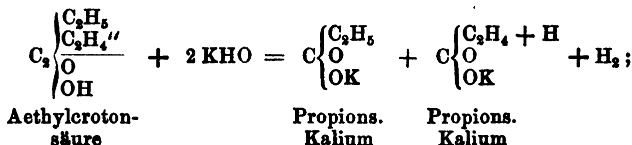
Beide Säuren werden mit Kalihydrat ganz dieselben Zersetzungsproducte geben, einerlei welche von den beiden Betrachtungsweisen bezüglich der Reaction die richtige sei, so fern nach jedem der beiden Zersetzungs-Schemen die Acrylsäure Essigsäure und Ameisensäure, die Methylcrotonsäure Essigsäure und Propionsäure geben mufs. Glücklicherweise entscheidet das Verhalten einer Säure, in welcher die beiden eben erwähnten Radicale gleich viel Kohlenstoffatome enthalten, in endgültiger Weise zwischen den beiden Hypothesen. Zwei solche Säuren, die durch Synthese dargestellt sind und für welche also die Natur der in ihnen enthaltenen Atome

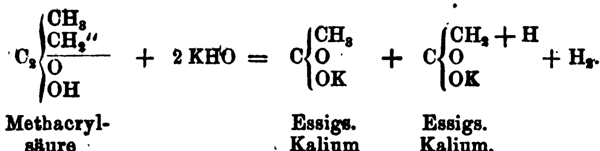
bekannt ist, sind in dem Vorhergehenden beschrieben worden, nämlich Aethylcrotonsäure und Methacrylsäure :


Aethylcrotonsäure


Methacrylsäure.

Nach der Betrachtungsweise, welche die Erhaltung des sechsatomigen Typus der ursprünglichen Säure annimmt, sollte die Aethylcrotonsäure bei dem Erhitzen mit Kalihydrat Buttersäure und Essigsäure geben, während die Methacrylsäure unter denselben Umständen Propionsäure und Ameisensäure geben sollte. Wir haben bereits gezeigt, dafs diese Producte in der That aus den genannten Säuren gebildet werden. Wäre aber die Betrachtungsweise richtig, welche einen Uebergang aus dem sechsatomigen in den vieratomigen Typus annimmt, dann sollte die Aethylcrotonsäure zwei Atome Propionsäure und eben so die Methacrylsäure zwei Atome Essigsäure geben, gemäfs den folgenden Gleichungen :


Aethylcroton-säure; Propions. Kalium; Propions. Kalium


Methacryl-säure; Essigs. Kalium; Essigs. Kalium.

Nachdem wir so in bestimmter Weise die Natur der Reaction festgestellt haben, welche bei dem Erhitzen der Säuren aus der Acrylsäure-Reihe mit Kalihydrat statt hat, können wir nun die so erlangte Erkenntnifs dazu anwenden, die Constitution der natürlichen Säuren dieser Reihe, aufser der Acrylsäure, zu bestimmen, deren Zersetzungsproducte in

dieser Art ermittelt worden sind, nämlich der Crotonsäure, der Angelicasäure, der Pyroterebinsäure und der Oelsäure.

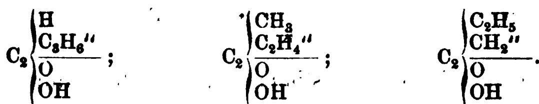
Für Crotonsäure sind nur die beiden folgenden Formeln möglich :



und von diesen läfst nur die erstere die Zersetzungsproducte ableiten, welche diese Säure bei dem Erhitzen mit Kalihydrat wirklich giebt. Es enthält somit die Crotonsäure als basyle Radicale Wasserstoff und Aethylen, und hierauf beziehen sich die von uns den beiden homologen durch Synthese erhaltenen Säuren beigelegten Benennungen : Methylcrotonsäure und Aethylcrotonsäure, welche Säuren, nach Ausweis der von ihnen bei der Zersetzung durch Kalihydrat gelieferten Producte, Methyl und respect. Aethyl an der Stelle des Wasserstoff-Radicals in der Crotonsäure enthalten :

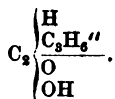


In dem Mafse, wie wir in der Reihe hinaufsteigen, wächst die Zahl der möglichen metameren Säuren, und die nächst höhere Verbindung, Angelicasäure, läfst die Möglichkeit von drei Formeln zu, nämlich :

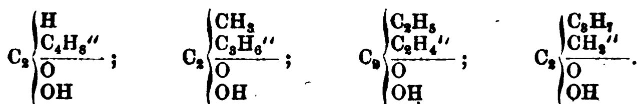


Von diesen kann nur die erste die rationelle Formel der Angelicasäure sein, da diese Säure bei dem Erhitzen mit Kalihydrat Propionsäure und Essigsäure giebt, was die dritte unter den eben gegebenen Formeln ausschliefst. Die zwei

übrig bleibenden Formeln lassen beide dieselben Resultate ableiten, wenn man sie zur Aufstellung einer Gleichung benutzt, welche die Einwirkung von Kalihydrat auf diese Säure repräsentirt; aber eine dieser Formeln, die zweite, ist die der Methylcrotonsäure, wie man aus der Synthese derselben weifs, von welcher Säure die Angelicasäure sich durch einen um 17° C. differirenden Schmelzpunkt (die erstere Säure schmilzt bei 62° C., die letztere bei 45°) unterscheidet. Die rationelle Formel der Angelicasäure mufs somit, wenn man nicht unbekannte Ursachen von Isomerie annehmen will, die folgende sein :



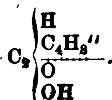
Für die Pyroterebinsäure sind nicht weniger als vier Formeln möglich, nämlich :



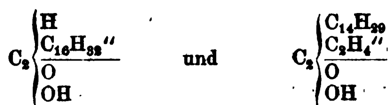
Von diesen sind die zweite und die vierte ausgeschlossen, auf Grund der Zersetzungsproducte, welche Säuren von solcher Constitution bei der entscheidenden Reaction geben mufsten. Diese Producte würden für die zweite Formel 2 At. Propionsäure und für die vierte Formel Valeriansäure und Ameisensäure sein, während Chautard *) gezeigt hat, dafs die Pyroterebinsäure Buttersäure und Essigsäure liefert. Die zwei übrig bleibenden Formeln repräsentiren Säuren, welche bei der Zersetzung durch Kalihydrat dieselben Producte liefern würden. Die dritte repräsentirt aber die Aethylcrotonsäure, mit welcher die Pyroterebinsäure nicht identisch

*) J. pharm. [3] XXVIII, 192.

sein kann, da die letztere bei — 20° C. flüssig ist, während die erstere bei + 39,5° C. erstarrt. Die rationelle Formel der Pyroterebinsäure mufs somit die folgende sein :



Die rationelle Formel der Oelsäure kann nicht mit derselben Bestimmtheit ermittelt werden, da eine durch Synthese zu erlangende Säure, mit welcher man sie vergleichen könnte, fehlt. Von den sechszehn für die Oelsäure möglichen Formeln (die Zahl der möglichen Formeln für jede Säure aus dieser Reihe ist nämlich = der Zahl der in die Constitution derselben eingehenden Kohlenstoffatome — 2) werden vierzehn durch die Natur der Zersetzungsproducte, welche durch die Einwirkung von Kalihydrat gebildet werden und welche durch Säuren von der betreffenden Constitution gebildet werden sollten, ausgeschlossen, so dafs nur zwei als möglicher Ausdruck der inneren Architectur der Oelsäure übrig bleiben. Diese sind :

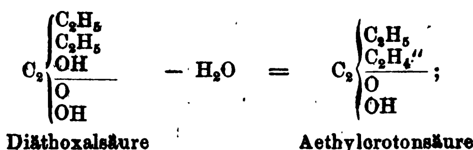


und jede derselben drückt die Zusammensetzung einer Säure aus, welche bei dem Erhitzen mit Kalihydrat die von der Oelsäure gelieferten Producte, nämlich Essigsäure und Palmitinsäure, geben mufs. Weitere Data sind noch erforderlich, um zwischen diesen beiden Formeln entscheiden zu lassen, aber der Umstand, dafs die übrigen natürlichen Säuren dieser Reihe, deren Constitution bekannt ist, nur Ein zusammengesetztes organisches Radical enthalten — welche Art der Construction auch bei den natürlichen Säuren aus der Milchsäure- und aus der Essigsäure-Reihe die herrschende zu

sein scheint —, läfst uns glauben, dafs die erstere von beiden wohl als die rationelle Formel der Oelsäure befunden werden wird.

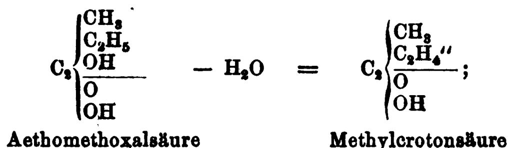
Ueber die Beziehungen der Säuren aus der Acrylsäure-Reihe zu denen aus der Milchsäure-Reihe.

Die Umwandlung der Säuren aus der Milchsäure-Reihe in Säuren aus der Acrylsäure-Reihe stellt eine sehr einfache Beziehung zwischen beiden Reihen fest; in der That ist gezeigt worden, dafs das Wegnehmen der Elemente von 1 At. Wasser aus dem basylen Theil einer Säure aus der Milchsäure-Reihe die Umwandlung dieser Säure in die entsprechende aus der Acrylsäure-Familie bedingt, wie folgende Beispiele zeigen :



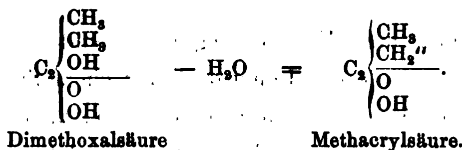
$$C_2\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\OH\\O\\OH\end{cases} - H_2O = C_2\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_4''\\O\\OH\end{cases};$$

Diäthoxalsäure — Aethylcrotonsäure



$$C_2\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\\OH\\O\\OH\end{cases} - H_2O = C_2\begin{cases}CH_3\\C_2H_4''\\O\\OH\end{cases};$$

Aethomethoxalsäure — Methylcrotonsäure



$$C_2\begin{cases}CH_3\\CH_3\\OH\\O\\OH\end{cases} - H_2O = C_2\begin{cases}CH_3\\CH_2''\\O\\OH\end{cases}.$$

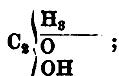
Dimethoxalsäure — Methacrylsäure.

Aus diesen Gleichungen läfst sich ersehen, dafs bei dem Uebergang aus einer Reihe in die andere der sechsatomige Kohlenstoff-Typus bestehen bleibt, sofern die Wegnahme von 1 At. Wasserstoff aus einem der einatomigen Radicale der ursprünglichen Säure das letztere zu einem zweiatomigen Radical werden läfst und so, was von der Atomicität durch

das Austreten von 1 At. Wasserstoffhyperoxyd erledigt wird, sich ergänzt.

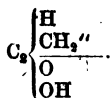
Ueber die Beziehungen der Säuren aus der Acrylsäure-Reihe zu denen aus der Essigsäure-Reihe.

Wenn schon die Beziehungen zwischen der Milchsäure- und der Acrylsäure-Familie einfach sind, so sind die, welche die Essigsäure- und die Acrylsäure-Familie verknüpfen, noch leichter auszudrücken. Verständlich gemacht durch das Licht, welches die Synthese auf die Constitution der Säuren aus der Acrylsäure-Reihe wirft, beweist die Einwirkung des Kalihydrats auf diese letzteren Säuren, dafs sie sich von Säuren aus der Essigsäure-Familie ableiten durch die Substitution eines zweiatomigen Radicals — wie des Methylens, des Aethylens u. s. w. — für 2 Wasserstoffatome. So leitet sich die Acrylsäure von der Essigsäure ab, indem 2 At. Wasserstoff in der letzteren durch 1 At. Methylen ersetzt werden :



$C_2\left\{\begin{matrix}H_3\\O\\OH\end{matrix}\right.$;

Essigsäure

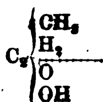


$C_2\left\{\begin{matrix}H\\CH_2''\\O\\OH\end{matrix}\right.$

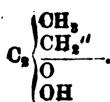
Acrylsäure.

Wenn auch diese Umwandlung noch nicht realisirt worden ist, so ist doch der Uebergang der einen Säure in die andere im umgekehrten Sinne wohl bekannt, da bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Acrylsäure die letztere, indem sie ihr Methylen gegen 2 At. Wasserstoff austauscht, zu Essigsäure umgewandelt wird. So weit die natürlichen Säuren aus der Acrylsäure-Reihe untersucht sind, scheinen sie alle sich von der Essigsäure abzuleiten, da sie alle bei dem Erhitzen mit Kalihydrat diese Säure liefern. Die künstlichen Säuren andererseits leiten sich alle von Säuren aus der Essig-

säurereihe ab, welche höher als die Essigsäure stehen. So ist die Methacrylsäure Methylenpropionsäure:

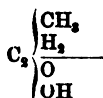


Propionsäure

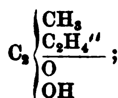


Methacrylsäure.

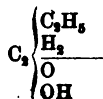
Und ebenso ist die Methylcrotonsäure Aethylenpropionsäure und die Aethylcrotonsäure Aethylenbuttersäure:



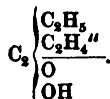
Propionsäure



Methylcrotonsäure

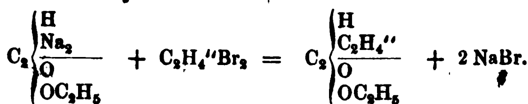


Buttersäure



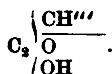
Aethylcrotonsäure.

Es kann, nachdem einmal diese äufserst einfache Beziehung zwischen den Säuren der Essigsäure-Reihe und denen der Acrylsäure-Reihe ausgemittelt ist, nicht fehlen, dafs man darauf denke, welche Reactionen geeignet seien, die Säuren der ersteren Reihe in die der letzteren umzuwandeln. Wir wollen im Vorbeigehen die Vermuthung aussprechen, dafs wahrscheinlich die Einwirkung der Haloïdverbindungen der zweiatomigen Radicale auf die vor Kurzem von uns beschriebenen Dinatrium-Verbindungen, welche sich von den Aetherarten der Säuren aus der Essigsäure-Reihe ableiten, die gewünschte Umwandlung bewirken kann. So läfst sich aus Aethylenbromid und Dinatriumessigsäureäther wahrscheinlich Crotonsäure-Aethyläther erhalten:



Dinatriumessigsäureäther — Crotonsäure-Aethyläther.

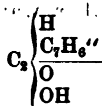
Die Natur der Umwandlung, durch welche aus Essigsäure die Säuren der Acrylsäure-Reihe entstehen, läfst die Existenz einer anderen Familie von Säuren vermuthen, welche sich von der Essigsäure durch die Substitution eines dreiatomigen Radicals an die Stelle der drei Atome Wasserstoff in dem basylen Theile der Essigsäure ableiten. Die erste Säure aus dieser Reihe würde Formylessigsäure sein, mit der Formel :



$$C_2\left\{\begin{array}{l}\underline{CH'''}\\ O\\ OH\end{array}\right. .$$

Ueber die Ausdehnung der Acrylsäure-Form auf Säuren aus der Benzoësäure-Reihe.

Die nahen Beziehungen, welche bekanntlich zwischen der Benzoësäure-Reihe und der Essigsäure-Reihe bestehen, lassen kaum einen Zweifel darüber, dafs auch eine Familie von Säuren existiren mufs, welche zu der Benzoësäure-Reihe in derselben Beziehung steht, wie die Acrylsäure-Familie zu der Essigsäure-Reihe; in der That hat bereits Chiozza*) auf die wahrscheinliche Existenz solcher Säuren aufmerksam gemacht, welcher Zimmtsäure als ein Glied jener Familie nennt und diefs damit beweist, dafs diese Säure bei der Behandlung mit Kalihydrat Benzoësäure und Essigsäure liefert. Diese Reaction läfst es indessen noch unentschieden, ob die Zimmtsäure Toluylenessigsäure oder Aethylenbenzoësäure ist :



$$C_2\left\{\begin{array}{l}H\\ \underline{C_7H_6''}\\ O\\ OH\end{array}\right.$$

Toluylenessigsäure

oder



$$C_2\left\{\begin{array}{l}C_5H_3\\ \underline{C_2H_4''}\\ O\\ OH\end{array}\right. .$$

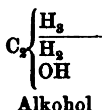
Aethylenbenzoësäure.

*) Diese Annalen LXXXVI, 264.

Eine Säure von jeder dieser beiden Formeln mufs bei Behandlung mit Kalihydrat Essigsäure und Benzoësäure liefern. Jede Methode von allgemeiner Anwendbarkeit für die Hervorbringung der Acrylsäure-Familie aus Essigsäure wird ohne Zweifel bei ihrer Anwendung auf Benzoësäure eine viele Glieder umfassende Benzacrylsäure-Reihe, durch die Einführung der verschiedenen Olefine in Benzoësäure, sich ergeben lassen.

Ueber die Constitution der Allyl-Reihe.

Die offenbare Analogie, welche zwischen den Beziehungen der Acrylsäure und des Allylalkohols einerseits, und denen der Essigsäure und des Weinalkohols andererseits besteht, läfst uns aus dem, was wir nun über die Constitution der Acrylsäure wissen, gewisse Schlufsfolgerungen bezüglich der Constitution des Allylalkohols ziehen. Wenn wir, in Uebereinstimmung mit der in dieser Abhandlung angenommenen Schreibart der Formeln, den Weinalkohol und die Essigsäure in folgender Weise formuliren :

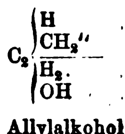


Alkohol

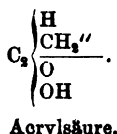


Essigsäure

so folgt, dafs Allylalkohol und Acrylsäure durch die folgenden Formeln auszudrücken sind :



Allylalkohol

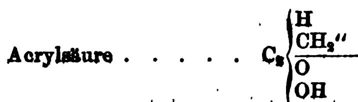


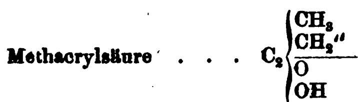
Acrylsäure.

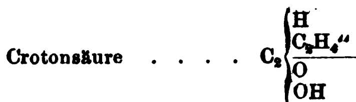
Eine solche Generalisirung mufs jedoch mit grofser Vorsicht aufgenommen werden, bis das Verhalten der Allyl-Verbindungen und namentlich ihre Beziehungen zu den dreiatomigen Allyl-Verbindungen noch weiter untersucht sind.

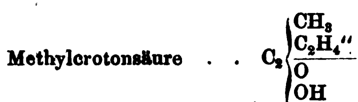
Schliefslich sei noch bemerkt, dafs die Ausdehnung dieser Reaction auf die Aether anderer Säuren, für welche die s. g. Atomicität gröfser ist als die Basicität, wie z. B. Aepfelsäure und Weinsäure, wohl gewifs Licht über die Constitution dieser Säuren verbreiten wird; und wir beabsichtigen, unsere Untersuchungen auch in dieser Richtung fortzusetzen.

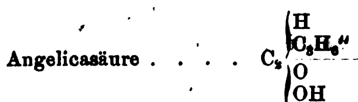
Wir lassen hier noch eine Aufzählung der bereits bekannten Säuren aus der Acrylsäure-Reihe folgen, unter Angabe der rationellen Formeln so weit diese festgestellt sind:

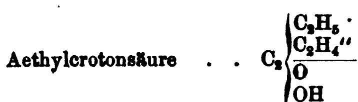


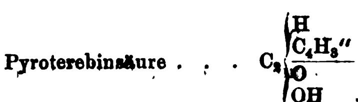












Damalursäure . . .	$C_7H_{12}O_2$
Moringasäure . . .	$C_{15}H_{28}O_2$
Physetölsäure . . .	$C_{16}H_{30}O_2$
Oelsäure	$C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ \overline{C_{16}H_{32}''} \\ O \\ OH \end{matrix} \right.$?
Döglingsäure . . .	$C_{19}H_{36}O_2$
Erucasäure	$C_{22}H_{42}O_2$.

Ueber eine neue der Cumarsäure isomere Säure;

von *H. Hlasiwetz.*

Wie ich in einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung gezeigt habe, liefert die Aloë bei der Zersetzung mit Kalihydrat Paraoxybenzoësäure und Orcin.

Ich habe mich seitdem in Gemeinschaft mit Herrn J. Malin mit Versuchen beschäftigt, die Verbindungen aufzufinden, aus denen diese Zersetzungsproducte müssen hervorgegangen sein.

Das erste derselben nun, die Paraoxybenzoësäure, verdankt seine Entstehung einer der Cumarsäure isomeren Säure, die Paracumarsäure genannt sein mag, und deren Beschreibung diese Zeilen gelten.

Man gewinnt sie in sehr einfacher Weise schon dadurch, dafs man die Aloë in etwa dem zweifachen ihres Gewichts heifsen Wassers löst, dann auf das Pfund Aloë fünf Loth Schwefelsäurehydrat zusetzt (das man zuvor mit Wasser verdünnt hat) und das Gemisch in einer Porcellanschale eine Stunde lang im Sieden erhält.

Beim Auskühlen scheidet sich dann eine beträchtliche Menge eines pechartigen Harzes aus; die davon abgegossene, durch Stehen geklärte oder durch nasse Filter filtrirte Flüssigkeit schüttelt man zweimal mit Aether aus, destillirt den Aether ab und überläfst den Rückstand von der Destillation der Krystallisation.

Das mit einem gelben Harz noch stark verunreinigte Rohproduct reinigt man durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol.

Zuletzt löst man in siedendem Wasser und entfärbt mit Thierkohle.

Etwas reichlicher wird die Ausbeute, wenn man die siedende Lösung der Aloë vor der Behandlung mit Schwefelsäure mit Bleizucker von dem gröfsten Theil des Harzes befreit, das in ihr enthalten ist.

Auf diesen Zusatz fällt sofort eine bedeutende Menge desselben als weiche, schwarze, pechartige Masse heraus, eine andere scheidet sich beim Auskühlen ab. Die ganze klare, ziemlich helle, davon abgegossene Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure entbleit, filtrirt, dann mit einem weiteren Zusatz dieser Säure in dem Verhältnifs wie früher gekocht, die erkaltete saure Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt u. s. w. — 5 Pfund Aloë gaben 24 Grm. Rohproduct.

Die erhaltene Substanz ist, wie erwähnt, eine Säure, die in der Aloë, wie es scheint, nicht als solche präformirt enthalten ist. Nicht mit Schwefelsäure behandelte Aloëlösungen geben an Aether nichts ab als kleine Mengen eines gelben Harzes. Vielleicht ist es ein Glucosid, welches unter dem Einflufs der Schwefelsäure gespalten wird.

Die Paracumarsäure ist farblos und krystallisirt in hübschen glänzenden, spröden Nadeln, am Schnellsten aus einer wässerigen, etwas langsamer aber schöner aus einer verdünnten alkoholischen Lösung.

Meistens sind die zuerst anschiefsenden Krystalle sichelförmig gekrümmt und garbenartig verwachsen. Kaltes Wasser löst sehr wenig, siedendes völlig, am Leichtesten warmer Alkohol und Aether.

Sie reagirt stark sauer und ist fast geschmacklos. Sie schmilzt bei 179 bis 180°. Ihre alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgoldbraune Färbung. Sie reducirt auch beim Erwärmen nicht eine Lösung von Silbersalpeter, uoch alkalische Kupferoxydlösung, und giebt mit Metallsalzen keine Fällungen. Die lufttrockene Substanz verlor bis auf 130° erhitzt blofs 1 bis 1,5 pC. Wasser.

Die Analysen der getrockneten Säure ergaben :

I. 0,348 Grm. Substanz gaben 0,8375 Kohlensäure und 0,160 Wasser.

II. 0,312 Grm. Substanz gaben 0,748 Kohlensäure und 0,138 Wasser.

	$\Theta_9H_8\Theta_3$	I.	II.
C	65,8	65,4	65,8
H	4,9	4,9	5,0.

Ammoniumsalz. — Die Säure löst sich sehr leicht in Ammoniakflüssigkeit, und diese Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen krystallisirt in sehr schönen breiten farblosen Tafeln des monoklinoëdrischen Systems.

0,502 Grm. bei 70° getrockneter Substanz verloren 0,0499 Wasser.

0,450 Grm. Substanz gaben 0,9781 Kohlensäure und 0,243 Wasser.

	$\Theta_9H_7(NH_4)\Theta_3$	gefunden
C	59,6	59,3
H	6,1	6,0.

$\Theta_9H_7(NH_4)\Theta_3$	berechnet	gefunden
$H_2\Theta$	9,5	9,9.

Cadmiumsalz. — Eine Lösung des Ammoniaksalzes mit einer Lösung von Chlorcadmium versetzt giebt bald sternförmig gruppirte Nadeln des Cadmiumsalzes.

0,468 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 120° 0,0513 Wasser.

0,4167 Grm. trockener Substanz gaben 0,1221 Cadmiumoxyd.

	$C_9H_7CdO_3$	gefunden
Cd	25,4	25,5.

$C_9H_7CdO_3$	berechnet	gefunden
$1^1/_2\ H_2O$	10,9	10,9.

Kupfersalz. — Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt beim Vermischen mit einer Lösung von Kupfervitriol sofort eine reichliche Ausscheidung grünlich-blauer Nadeln des Kupfersalzes.

0,373 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 120° 0,080 Wasser.

0,3025 Grm. trockener Substanz gaben 0,616 Kohlensäure und 0,110 Wasser.

0,293 Grm. trockener Substanz gaben 0,059 Kupferoxyd.

	$C_9H_7CuO_3$	gefunden
C	55,5	55,5
H	3,6	4,0
Cu	16,2	16,1.

$C_9H_7CuO_3$	berechnet	gefunden
$3\ H_2O$	21,7	21,5.

Silbersalz. — Es fällt als weifser voluminöser Niederschlag beim Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu einer Lösung des Ammoniaksalzes. Es wurde bei Luftabschlufs gewaschen, zwischen Papier geprefst und über Schwefelsäure getrocknet, wobei es sich ein wenig färbte.

0,368 Grm. Substanz verloren bei 120° 0,0246 Wasser.

0,3434 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,1375 Silber.

	$C_9H_7AgO_3$	gefunden
Ag	39,9	40,0.

$C_9H_7AgO_3$	berechnet	gefunden
H_2O	6,2	6,6.

Diese analytischen Daten werden genügen, um die Formel der Säure $C_9H_8O_3$ festzustellen.

Von den Zersetzungsproducten wurden bis jetzt nur das durch Salpetersäure und das beim Schmelzen mit Kali entstehende untersucht.

Das erstere ist Pikrinsäure, das zweite Paraoxybenzoësäure. Kocht man die Paracumarsäure mit rauchender Salpetersäure in einer Schale bis zum Aufhören der Entwickelung rother Dämpfe, so krystallisiren nach kurzer Zeit aus der gelben Flüssigkeit gelbliche Blättchen und Prismen, die sich in siedendem Wasser mit intensiv gelber Farbe lösen und aus der auskühlenden Flüssigkeit schnell wieder in strohgelben Krystallen anschiefsen.

Sie zeigten vollkommen das Verhalten der Pikrinsäure und gaben bei der Analyse auch die für diese berechneten Zahlen (gefunden : C 31,0, H 1,5; berechnet : C 31,4, H 1,3).

Mit der dreifachen Menge Kalihydrat geschmolzen wird die Paracumarsäure oxydirt. Löst man die Schmelze in Wasser, sättigt mit Schwefelsäure ab und schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus, so hinterbleibt beim Abdestilliren desselben ein krystallisirender Rückstand. Die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Substanz besafs alle Eigenschaften, die zuletzt an der Paraoxybenzoësäure aus Aloë beobachtet worden waren, und vollständig deren Zusammensetzung.

Man fand in der lufttrockenen Substanz 11,6 pC. Krystallwasser und in der trockenen C 60,7, H 4,6. Berechnet ist nach der Formel $Ꞓ_7H_6Ɵ_3 . H_2Ɵ$ Ꞓ 60,9, H 4,3, Wasser 11,5.

Die Paracumarsäure steht demnach zur Paraoxybenzoësäure in demselben Verhältnifs, wie die Cumarsäure zur Salicylsäure.

Früher schon, als die vorliegende Untersuchung begonnen wurde, hatte Herr Prof. Rochleder aus der Aloë eine krystallisirte Säure erhalten, die nach einer Probe, die er zu überlassen so gütig war, alle die Eigenschaften der Paracumarsäure und auch ihre Zusammensetzung besitzt.

Allein die Säure Rochleder's enthält einen Gehalt an Krystallwasser, der der Formel $C_9H_8O_3 . H_2O$ entspricht, der der hier beschriebenen abgeht, selbst wenn sie aus Wasser krystallisirt war.

0,380 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 120° 0,035 Wasser.

0,4027 „ „ „ „ „ „ 0,0377 „

0,348 Grm. trockener Substanz gaben 0,8375 Kohlensäure und 0,160 Wasser.

	$C_9H_8O_3$	gefunden
C	65,8	65,6
H	4,9	5,1.

$C_9H_8O_3$	berechnet	gefunden	
H_2O	9,9	9,2	9,3.

Uebrigens gab sie mit Salpetersäure oxydirt Pikrinsäure und mit Kali geschmolzen Paraoxybenzoësäure. Die letztere wurde analysirt und C 60,6, H 4,6 erhalten.

Die Salze dieser Säure entstehen auf demselben Wege, mit derselben Leichtigkeit, und gleichen den paracumarsauren vollkommen, so dafs, dürfte man von der hervorgehobenen Differenz im Wassergehalte absehen, man die Säure unbedingt für identisch mit der Paracumarsäure erklären würde.

Ueber die Methode ihrer Gewinnung theilte Herr Prof. Rochleder Folgendes mit :

„Wird Aloë mit (1/25 vom Gewicht) Natronhydrat und Wasser gekocht, bis nach kurzer Zeit das Schäumen aufhört, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Schwefelsäure neutralisirt und mit Aether geschüttelt, so färbt sich dieser goldgelb, und nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt eine gelbe Masse zurück, die krystallinisch ist."

„Sie wird mit Wasser ausgekocht und durch ein nasses Filter filtrirt. Die aus dem Filtrat erhaltenen Krystalle werden mit Thierkohle bis zur Entfärbung behandelt."

Seiner Angabe nach ist jedoch die Ausbeute geringer als nach dem ersteren Verfahren.

Untersuchung über die Beziehungen des Isopropylalkohols zum Propylglycol und zum Glycerin;

von *Ed. Linnemann.*

Das in manchen Fällen eigenthümliche Verhalten des von Friedel aufgefundenen Isopropylalkohols, welches diesem Alkohole eine von dem Baue der normalen Alkohole verschiedene innere Construction zuzusprechen scheint, versprach einer Untersuchung über die Natur der sich von diesem einatomigen Alkohol ableitenden mehratomigen Alkohole einen lohnenden Erfolg.

Es hat sich auch wirklich die interessante Thatsache ergeben, dafs der Isopropylalkohol mit besonderer Leichtigkeit in mehratomige Alkohole übergeführt werden kann; und ferner, dafs der sich von diesem einatomigen Alkohol ableitende zweiatomige Alkohol identisch mit dem gewöhnlichen Propylglycol ist, eben so wie der von dem Isopropylalkohol sich ableitende dreiatomige Alkohol identisch mit dem Glycerin ist.

Die Ueberführung des Isopropylalkohols in Propylglycol und in Glycerin ergänzt die Versuche von Wurtz und Erlenmeyer, welcher erstere den Propylglycol und letzterer das Glycerin zu Isopropylalkohol reducirt haben.

Ehe ich in dem Nachfolgenden die Einzelheiten zusammenstelle, schicke ich einen Bericht voraus über den von mir eingeschlagenen Weg zur Darstellung und Reinigung des Isopropylalkohols, so wie über die Eigenschaften einiger Aetherarten desselben.

Das zur Darstellung des Alkohols dienende Aceton war ein reines, aus seiner Verbindung mit saurem schwefligsaurem

Natron abgeschiedenes; der Siedepunkt desselben lag bei 56 bis 56°,5 *).

Zu einem Gemenge von einem Volumtheile Aceton und fünf Volumtheilen Wasser wurde nach und nach so viel Natriumamalgam zugefügt, bis in Folge des starken Alkaligehaltes der Flüssigkeit sich eine leichte Schicht absonderte. Man gofs das Flüssige vom Quecksilber ab und destillirte, worauf das brennbare Destillat abermals mit der fünffachen Volummenge Wasser verdünnt und mit Amalgam behandelt wurde. Diese Operationen wurden mehrmals wiederholt, bis das Amalgam viel freies Gas entwickelte. Dieser Punkt schien bei Einhaltung obiger Verhältnisse nach sechsmaliger Behandlung mit Amalgam erreicht.

Das so erhaltene brennbare Destillat, zur Hauptsache aus Isopropylalkohol bestehend, wurde nach dem Entwässern mit kohlensaurem Kali zunächst durch mehrmalige Destillation von den über 100° siedenden Beimengungen befreit, nach welcher Reinigung der Alkohol nur noch etwas Aceton enthielt.

Der hier eingeschlagene Weg zur Trennung beider Körper beruht auf dem Umstande, dafs der Isopropylalkohol mit Chlorcalcium leicht eine feste Verbindung eingeht, was bei dem Aceton nicht der Fall ist, und in Folge dessen letztere Substanz vermöge ihrer Flüchtigkeit leicht von der Chlorcalcium-Verbindung des Alkohols getrennt werden kann. Man reibt fein gepulvertes, scharf ausgetrocknetes Chlorcalcium mit so viel des rohen Alkohols zusammen, dafs ein dicker Brei entsteht; es tritt Erwärmung ein, und nach Kurzem erstarrt das Ganze. Die gröblich gepulverte Masse, die noch immer ein feuchtes Ansehen hat und noch nach

*) Bei Anwendung von rohem Aceton erhält man höher siedenden Alkohol.

Aceton riecht, bringt man über Schwefelsäure in's Vacuum. Bei häufigem Auspumpen und wiederholtem Pulvern der Masse erhält man zuletzt ein staubtrockenes, geruchloses Pulver *). Durch eine bei mäfsiger Wärme über freiem Feuer vorgenommene Destillation erhält man den Alkohol als eine bei 80 bis 88° siedende Flüssigkeit, während das Chlorcalcium im Destillationsgefäfs zurückbleibt. Durch fractionirte Destillation läfst sich die so erhaltene Flüssigkeit leicht in drei Theile zerlegen : in eine Fraction 80 bis 82° ($^2/_8$ der ganzen Menge betragend), in eine Fraction 82 bis 84° ($^5/_8$ der ganzen Menge betragend) und in eine Fraction 84 bis 89° ($^1/_8$ der ganzen Menge betragend). Durch wiederholte Destillation der Fraction 82 bis 84° über Natrium wurde der reine wasserfreie Isopropylalkohol gewonnen.

Ueber die Eigenschaften des Alkohols und einiger seiner Verbindungen kann ich Folgendes mittheilen :

„Isopropylalkohol", C_3H_8O. Dieser Alkohol stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die einen schwachen alkoholartigen Geruch besitzt. Er siedet unter einem Quecksilberdrucke von 0,739 Meter bei 83 bis 84°. Das spec. Gewicht wurde bei + 15° zu 0,791 gefunden. Der Alkohol wird bei — 20° noch nicht fest, dreht die Schwingungsebene des polarisirten Lichtstrahles nicht und ist nach allen Verhältnissen in Wasser auflöslich. Die Reinheit des Präparates, dessen Siedepunkt auch bei wiederholter Destillation über Natrium nicht mehr geändert wurde, wurde durch nachfolgende Analysen controlirt.

1) 0,3560 Grm. gaben 0,7823 CO_2 und 0,4340 HO.

2) 0,4062 Grm. gaben 0,8920 CO_2 und 0,4938 HO.

*) Der Zutritt von Feuchtigkeit zu der Chlorcalciumverbindung des Alkohols mufs möglichst vermieden werden, da die Verbindung durch Wasser zerlegt wird.

	berechnet		gefunden 1)	2)
C_3	36	60,00	59,93	59,89
H_8	8	13,33	13,54	13,50
O	16	26,67	—	—
	60	100,00.		

Es scheinen mehrere Hydrate des Isopropylalkohols zu bestehen; es sind wenigstens drei derselben beobachtet :

$3\,C_3H_8O + 2\,H_2O$. Dieses Hydrat wird erhalten, wenn man wässerigen Isopropylalkohol vorsichtig aus dem Wasserbade destillirt. Es siedet unter 0,738 Meter Quecksilberdruck bei 78 bis 80⁰ und besitzt bei + 15⁰ ein spec. Gewicht von 0,832. Es wird bei — 20⁰ nicht fest.

Die Analyse ergab :

0,2875 Grm. gaben 0,5225 CO_2 und 0,3460 HO.

	berechnet		gefunden
C_9	108	50,00	49,56
H_{28}	28	12,96	13,37
O_5	80	37,03	—
	216	100,00.	

$2\,C_3H_8O + H_2O$. Dieses Hydrat ist bereits von Erlenmeyer *) beobachtet worden; es entsteht bei unvollständigem Entwässern des erstgenannten Hydrates mit kohlensaurem Kali. Es siedet bei 80⁰.

$3\,C_3H_8O + H_2O$. Dieses Hydrat scheint der bei 81⁰ siedende Theil eines mit wasserfreiem Kupfervitriol entwässerten Isopropylalkohols darzustellen. Das spec. Gewicht dieses Hydrates wurde bei + 15⁰ zu 0,800 gefunden **).

Die Analyse ergab :

*) Diese Annalen CXXVI, 308.

**) Der von Berthelot beschriebene, aus Propylen gewonnene und bei 81 bis 82⁰ siedende Isopropylalkohol, dessen spec. Gewicht bei + 17⁰ = 0,817 gefunden wurde, scheint dieses Hydrat gewesen zu sein.

0,2455 Grm. gaben 0,4875 CO_2 und 0,2968 HO.

	berechnet		gefunden
C_9	108	54,54	54,15
H_{26}	26	13,13	13,40
O_4	64	32,32	—
	198	100,00.	

„Isopropylbromür“, C_3H_7Br. Dieser Aether wurde durch sechs- bis achtstündiges Erhitzen von mit Bromwasserstoffsäuregas gesättigtem Isopropylalkohol auf 150° dargestellt. Bei dieser Einwirkung bildete sich bei ganz schwacher Verkohlung eine geringe Menge eines mit leuchtender Flamme brennenden Gases, wahrscheinlich Propylengas.

Das Isopropylbromür ist eine farblose, leicht bewegliche, dem Bromoform ähnlich riechende, ziemlich flüchtige Flüssigkeit. Es siedet unter 0,739 Meter Quecksilberdruck bei 60 bis 63°. Das spec. Gewicht desselben wurde bei + 13° zu 1,320 gefunden, verglichen mit Wasser von derselben Temperatur. Mit Wasser gemischt und aus dem Wasserbade destillirt siedet es bei 54 bis 55°.

Die Analyse ergab :

0,6630 Grm. gaben 1,0140 AgBr.

0,6095 Grm. gaben 0,6525 CO_2 und 0,3180 HO.

	berechnet		gefunden
C_3	36	29,27	29,19
H_7	7	5,69	5,79
Br	80	65,03	65,08
	123	100,00.	

„Isopropyljodür“, C_3H_7Jd. Durch Destillation des Alkohols mit concentrirter Jodwasserstoffsäure dargestellt bildet es eine farblose Flüssigkeit, die unter 0,735 Meter Quecksilberdruck bei 89 bis 90° siedet und bei + 15° das spec. Gewicht von 1,70 besitzt.

„Isopropylchlorür“, C_3H_7Cl. Zur Darstellung dieser Substanz wurden gleiche Volumina Isopropylalkohol und concen-

trirter Salzsäure gemischt, diese Mischung mit Salzsäuregas gesättigt und das Ganze in geschlossenen Röhren mehrere Stunden auf 120 bis 130° erwärmt. Auch hierbei bildete sich eine kleine Menge eines brennbaren Gases.

Das Isopropylchlorür stellt eine leichte, farblose, sehr flüchtige und leicht bewegliche Flüssigkeit dar. Es siedet unter 0,741 Meter Quecksilberdruck bei 36 bis 38° und besitzt bei + 10° das spec. Gewicht von 0,874.

Eine Chlorbestimmung ergab :

0,3970 Grm. gaben 0,7345 AgCl.

	berechnet		gefunden
C_3	36	45,85	—
H_5	5	8,91	—
Cl	35,5	45,22	45,07
	76,5.		

Die Eigenschaften des Isopropylalkohols und seiner Derivate sind von verschiedenen Beobachtern nicht ganz übereinstimmend angegeben. Ich füge nachfolgende Tabelle bei, welche diese Angaben zusammenstellt, und welche gleichzeitig die Muttersubstanzen anzeigt, aus welchen das betreffende Präparat dargestellt war.

Isopropylalkohol.

Muttersubstanz :	Siedepunkt :	spec. Gew :	Beobachter :
Aceton	86 bis 88°	—	Friedel [1])
Aceton	83 „ 84	0,791 bei + 15°	Linnemann
Propylen	81 „ 82	0,817 „ + 17°	Berthelot
Glycerin, Jodpropyl . .	82 „ 85	—	Erlenmeyer [2])
Jodallyl, Jodpropyl . .	85 „ 88	—	Simpson [3])
Isopropyljodür.			
Aceton-Isopropylalkohol	90 bis 95°	—	Friedel [4])
Aceton-Isopropylalkohol	89 „ 90	1,70 bei + 15°	Linnemann
Glycerin	89°	1,714 „ + 16°	Erlenmeyer [5])

1) Diese Annalen CXXIV, 324.
2) Daselbst CXXVI, 309.
3) Daselbst CXXIX, 128.
4) Daselbst CXXIV, 324.
5) Daselbst CXXVI, 309.

Isopropyljodür.

Muttersubstanz :	Siedepunkt :	spec. Gew. :	Beobachter :
Glycerin	89 bis 90°	1,710 bei + 15°	Linnemann [1])
Glycerin-Jodallyl *)	92 „ 94	1,73	Simpson [2])
Glycerin-Acroleïn-Isopropylalkohol	89 „ 90	1,69 bei + 15°	Linnemann [3])
Propylen-Propylglycol	98°	1,725 „ + 0°	Wurtz [4])
Isopropylbromür.			
Aceton-Isopropylalkohol	60 bis 63°	—	Friedel [5])
Aceton-Isopropylalkohol	60 „ 63	1,32 bei + 13°	Linnemann
Aceton-Isopropylalkohol	60 „ 62	1,33 „ + 21°	Linnemann [6])
Isopropylchlorür.			
Aceton-Isopropylalkohol	36 bis 38°	0,874 bei + 10°	Linnemann
Propylen	gegen 40°	—	Berthelot

1) Diese Annalen Supplementbd. III, 267.
2) Daselbst CXXIX, 128.
3) Daselbst CXXIX, 265.
4) Daselbst CXXIX, 265.
5) Compt. rend. LX, 346.
6) Diese Annalen CXXXIII, 133.

Die Untersuchung über die Wirkung des Broms auf Isopropylalkohol war Gegenstand der ersten Versuche, welche ich in der bereits im Eingange ausgesprochenen Absicht anstellte.

Es war hier möglich, einen „zweifach-gebromten Isopropylalkohol“ zu erhalten, vielleicht identisch mit dem Dibromhydrin. Ich habe früher diese Vermuthung schon ausgesprochen **) und dann später in einer vorläufigen Notiz †)

*) Das von Simpson beschriebene Isopropyljodür enthielt, wie aus der Analyse, dem Siedepunkte und dem spec. Gewichte hervorgeht, noch etwas Jodallyl. Der von ihm beschriebene Isopropylalkohol also gleichfalls etwas Allylalkohol, wodurch sich der höhere Siedepunkt erklärt. Auch für die Abweichung in den Beobachtungen anderer Beobachter mag der Grund eher in der Gegenwart geringer Mengen fremder Substanzen gesucht werden, als in einer wirklichen Verschiedenheit der hier verglichenen Substanzen; so enthielt z. B. Berthelot's Alkohol noch Wasser.

**) Diese Annalen CXXXIII, 11.

†) Daselbst CXXXIII, 133.

mitgetheilt, dafs man kein Dibromhydrin oder eine gleich zusammengesetzte Substanz erhält, sondern dafs die Wirkung des Broms auf den Isopropylalkohol in einem anderen Sinne verläuft. Ich lasse hier die Einzelheiten dieser Untersuchung nachfolgen.

Reiner wasserfreier Isopropylalkohol wurde allmälig mit der fünffachen Gewichtsmenge Brom versetzt. Diese Gewichtsverhältnisse entsprachen 2 Moleculen Brom auf 1 Molecul Alkohol. Sobald das Brom nicht mehr merklich einwirkte, was bei Zusatz der ersten Mengen Brom unter Erwärmung ziemlich lebhaft geschah, wurde das Ganze im Wasserbade erwärmt; hierbei entwich Bromwasserstoffsäure, es destillirte eine flüchtige Flüssigkeit, der Rest des Broms verschwand und das im Destillationsgefäfs Zurückbleibende trennte sich in zwei Schichten. Das Destillat wurde mit dem Zurückgebliebenen vereinigt, das Ganze mit Wasser versetzt und das sich abscheidende Oel gewaschen und getrocknet.

Die so erhaltene Flüssigkeit besitzt einen heftig zu Thränen reizenden Geruch, fängt unterhalb 60° an zu sieden und bei fortgesetzter Destillation steigt der Siedepunkt allmälig bis gegen 200°; bei 160° tritt jedoch schon Verkohlung ein, unter gleichzeitiger Entwickelung von Bromwasserstoff.

Die riechenden, höher siedenden und bei der Destillation sich zersetzenden Theile werden durch concentrirte Kalilauge, unter Erwärmung und schwacher Bräunung zerstört, indem die niedriger siedenden Theile, unzersetzt, als eine angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit zurückbleiben.

Diese Flüssigkeit liefs sich durch Destillation in zwei verschiedene Körper zerlegen : in eine unter 100° siedende und in eine bei 140 bis 145° siedende Substanz. Die erstere war „Isopropylbromür“. Es stellt eine farblose, leichtbewegliche, bei 60 bis 62° siedende Flüssigkeit dar, deren spec. Gewicht bei + 21° zu 1,33 gefunden wurde.

Die Analyse ergab :

0,8000 Grm. gaben 1,2250 AgBr.

0,5325 Grm. gaben 0,5665 CO_2 und 0,2898 HO.

	berechnet		gefunden
G_3	36	29,27	29,01
H_7	7	5,69	6,04
Br	80	65,03	65,01
	123	100,00.	

Die bei 140 bis 145° siedende Flüssigkeit liefs sich durch Destillation nicht weiter zerlegen; sie besafs den Geruch und näherungsweise auch die Zusammensetzung des „Bromoforms".

Eine Brombestimmung ergab folgendes Resultat :

I. 0,5065 Grm. gaben 1,0730 AgBr.

II. 1,2500 Grm. gaben 2,6406 AgBr.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
G	12	—	—	—
H	1	—	—	—
Br_3	240	94,85	90,12	89,84
	253.			

Das Bromoform war demnach mit einer anderen Substanz verunreinigt.

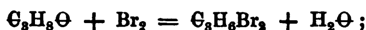
Wäre unter den Producten der Einwirkung von Brom auf Isopropylalkohol Dibromhydrin gewesen, so hätte dieses bei der Behandlung mit Kalilauge in Epibromhydrin übergehen müssen, eine Substanz, die bei 140° siedet. Das bei 140 bis 145° siedende Bromoform (und reines Bromoform siedet etwas über 145°) konnte also möglicherweise Epibromhydrin enthalten. Dann hätte aber, bei Behandlung der Fraction 140 bis 145° mit rauchender Salzsäure, wenigstens eine kleine Menge des bei 197° siedenden Chlorbromhydrins entstehen müssen; diefs war nicht der Fall. Es hätte bei Destillation der Fraction 140 bis 145° über festes Aetzkali wenigstens eine geringe Menge von über 100° siedender Substanz zu-

rückbleiben sollen, da Bromoform unter dieser Bedingung leicht, Epibromhydrin aber nur wenig zersetzt wird; auch diefs war nicht der Fall.

Dagegen wurde bei Destillation der Fraction 140 bis 145° über festes Aetzkali unter Zerstörung des Bromoforms eine neue, und zwar unter 100° siedende Substanz erhalten. Diese Substanz konnte zwar nicht ganz vollkommen gereinigt werden, aber so viel wurde mit Sicherheit ermittelt, dafs sie nichts anderes als „Monobrompropylen" war.

Die das oben beschriebene, bei 140 bis 145° siedende „Bromoform" verunreinigende Substanz war demnach nichts anderes als „Propylenbromid", welches im reinen Zustande bei etwa 141° siedet, und welches ja bei Destillation über Aetzkali unter Bildung von „Monobrompropylen" zerlegt wird.

Die Bildung des Propylenbromids läfst sich bei directer Einwirkung des Broms auf Isopropylalkohol durch folgende Gleichung ausdrücken:



$$C_3H_8O + Br_2 = C_3H_6Br_2 + H_2O;$$

sie läfst sich aber auch erklären aus einer substituirenden Wirkung des Broms auf bereits gebildetes Isopropylbromür, wobei, wie ich später zeigen werde, allerdings leicht Propylenbromid entsteht.

Was nun das Bromoform selbst anbetrifft, so entsteht diefs offenbar erst bei Zerstörung des gebromten Acetons durch Kalilauge und scheint kein directes Product der Einwirkung von Brom auf Isopropylalkohol zu sein.

Destillirt man das durch Einwirkung von Brom auf Isopropylalkohol entstandene Oel aus dem Wasserbade, so verflüchtigt sich das Isopropylbromür und das „gebromte Aceton" bleibt im Destillationsgefäfs zurück, gemischt mit etwas Propylenbromid. Aus dem Verhalten der hier zurückbleibenden Flüssigkeit bei fortgesetzter Destillation geht hervor, dafs man es nicht mit einem einzigen Bromsubstitutionsproducte

des Acetons zu thun hat, denn der Siedepunkt steigt ohne Unterlafs, unter gleichzeitiger, von Bromwasserstoffsäureentwickelung begleiteter Verkohlung.

Am Längsten erhält sich bei wiederholter Destillation das „einfach-gebromte Aceton“, welches ich als eine stark zu Thränen reizende, bei 135 bis 150° siedende Flüssigkeit erhielt. Diese Flüssigkeit verkohlte noch bei jeder Destillation; sie konnte aufserdem nicht rein sein, denn sie enthielt, von anderen Verunreinigungen abgesehen, Propylenbromid.

Dafs hier jedoch wirklich ein Substitutionsproduct des Acetons vorlag, geht aus dem Umstande hervor, dafs bei Behandlung dieser Substanz mit Salzsäure und Zink Aceton erhalten wurde; Aceton, dem alle Eigenschaften des gewöhnlichen Acetons eigen waren.

Die Producte der Einwirkung von Brom auf Isopropylalkohol sind also folgende: Isopropylbromür, Propylenbromid und einfach- und mehrfach-gebromtes Aceton. Das Brom entzieht einem Theile des Alkohols Wasserstoff, unter gleichzeitiger Bildung von Aceton und Bromwasserstoffsäure, und durch gegenseitige Einwirkung der nunmehr vorhandenen Substanzen entstehen schliefslich die genannten Endproducte.

Das Auffinden des Propylenbromids unter den Einwirkungsproducten von Brom auf Isopropylalkohol veranlafste, die Wirkung des Broms und des Chlors auf den Chlor-, Jod- und Bromwasserstoffsäure-Aether des Alkohols näher zu untersuchen.

Das Isopropylchlorür wird weder von Brom, noch von Chlor hinreichend angegriffen, als dafs es mir gelungen wäre, bestimmte Substitutionsproducte dieses Aethers zu erhalten.

Auf Isopropyljodür wirkten jedoch die genannten Haloïde sehr leicht ein, das Brom sogar sehr heftig. Ein besonderes Interesse bietet die Wirkung der Chlors dar.

Sei es, dafs man Chlorgas in Isopropyljodür einleite (bei Gegenwart von Wasser), oder dafs man das Jodür mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behandele, in beiden Fällen erhält man mit besonderer Leichtigkeit eine Substanz von der Zusammensetzung des „zweifach-gechlorten Isopropylchlorürs", die identisch mit dem „Trichlorhydrin" ist.

Das zwischen 90 und 170° siedende Rohproduct der Einwirkung von Chlor auf Isopropyljodür wird durch Destillation in eine unter 130° siedende, nicht weiter zerlegbare und etwa die Hälfte des Ganzen betragende Fraction *) und in eine zwischen 130 und 170° siedende Flüssigkeit zerlegt. Aus der letzteren Fraction wird zunächst die Hauptmenge als bei 150 bis 160° siedend gewonnen, und aus dieser Flüssigkeit durch wiederholte Destillation schliefslich die reine Substanz erhalten.

Das so gewonnene Trichlorhydrin stellt eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit dar, die unter 0,739 Meter Quecksilberdruck bei 154 bis 159° siedet und deren spec. Gewicht bei + 15° zu 1,417 gefunden wurde.

Die Analyse ergab :

I. 0,9805 Grm. gaben 0,8735 CO_2 und 0,2997 HO.
0,4510 Grm. gaben 1,3145 AgCl.

II. 0,5025 Grm. gaben 1,4670 AgCl.

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
C_3	36	24,57	24,29	—
H_5	5	3,41	3,39	—
Cl_3	106,5	72,01	72,08	72,22
	147,5.			

*) Wie aus dem Verhalten dieser Fraction gegen Kali hervorzugehen scheint, ist sie ein Gemenge von Isopropylchlorür, einfach-gechlortem Isopropylchlorür (Propylenchlorid ?) und Trichlorhydrin; sie enthält aufserdem noch etwas Jod.

Aufser der Uebereinstimmung, welche sich in Bezug auf Siedepunkt und spec. Gewicht zwischen dem aus Isopropyljodür erhaltenen Trichlorhydrin und dem direct aus Glycerin dargestellten bemerklich macht, zeigt die hier beschriebene Substanz auch dasselbe Verhalten gegen Natrium und gegen Aetzkali, wie das aus Glycerin dargestellte Chlorid selbst. Bei Einwirkung auf Natrium wurde das stark riechende, auf Wasser schwimmende, gegen 60° siedende Allyl erhalten; bei Einwirkung auf Kali der zweifach-chlorwasserstoffsaure Glycidäther. Die letztere Substanz wurde im nicht ganz reinen Zustande als eine zwischen 90 und 115° siedende Flüssigkeit erhalten, die sich aber, wie der zweifach-chlorwasserstoffsaure Glycidäther, direct mit Brom vereinigte, zu einer über 200° siedenden Flüssigkeit.

Der Uebergang vom Isopropyljodür zum Trichlorhydrin, von einem Derivate des Isopropylalkohols zu einem Abkömmlinge des Glycerins, ist in Bezug auf die Synthese des Glycerins von grofsem Interesse.

Leider ist bis jetzt kein Weg bekannt, um aus dem Trichlorhydrin wieder Glycerin zu regeneriren. Nach Berthelot soll diese Umwandlung zwar durch Silberoxyd und Wasser bewerkstelligt werden können, allein in neuester Zeit von Geuther *) angestellte Versuche haben diese Angabe nicht bestätigen können. Das Verhalten des aus Isopropyljodür dargestellten Trichlorhydrins gegen Silberoxyd und Wasser wurde bis jetzt noch nicht geprüft, da es an genügendem Materiale gebrach und von einem Versuche im Kleinen kein sicheres Resultat erwartet wurde.

Es dürfte übrigens ein anderer Weg zur Darstellung des Glycerins aus Trichlorhydrin geeignet sein. Ich ver-

*) Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, achter Jahrgang, Heft 1, Bd. I (neue Folge), S. 29.

muthe, dafs sich der durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Trichlorhydrin zu erhaltende „Diäthylglycidäther“ mit Salzsäure zu „diäthylchlorwasserstoffsaurem Glycerinäther“ vereinigen dürfte, und dafs man dann durch weitere Einwirkung dieser Substanz auf Natriumäthylat den Triäthylglycerinäther erhalten könnte. Ich werde diese Vermuthung in Kürze einer näheren Prüfung unterwerfen.

Ich will hier noch auf einen auffallenden Unterschied zwischen sonst analogen Chlor- und Bromderivaten aufmerksam machen.

Das Tribromhydrin, das Tribromallyl, das zweifach-gebromte Isopropylbromür und das Monobrompropylenbromid sind sämmtlich unter einander verschieden; das Trichlorhydrin, das Trichlorallyl, das zweifach-gechlorte Isopropylchlorür und das Monochlorpropylenchlorid sind sämmtlich unter einander identisch.

Die Identität des Dreifach-Chlorallyls mit dem Trichlorhydrin ist unlängst von Oppenheim *) nachgewiesen worden; die Identität des Monochlorpropylenchlorids kann ich auf Grund eines eigenen Versuches als höchst wahrscheinlich bezeichnen **). Die Uebereinstimmung der Eigenschaften des aus Isopropyljodür, aus Jodallyl und aus Glycerin gewonnenen Trichlorhydrins geht aus folgender Zusammenstellung hervor :

*) Diese Annalen CXXXIII, 384.

**) Dieser Versuch wurde mit einem zwischen 20 und 40° siedenden, durch Einwirkung von PCl_5 auf Aceton erhaltenen Monochlorpropylen angestellt. Dieses Chlorür verbindet sich begierig mit Chlor zu einer zwischen 60 und 170° siedenden Flüssigkeit, die einer Zerlegung durch fractionirte Destillation eine besondere Schwierigkeit entgegensetzt. Ein grofser Theil der Flüssigkeit siedet in der Umgegend von 100°; aus den höher siedenden Antheilen wurde eine Fraction 140 bis 150, eine Fraction 150 bis 160° und eine Fraction 160 bis 170° abgeschieden. Die

Trichlorhydrin :

	Siedepunkt	spec. Gewicht
Aus Glycerin	155°	1,40 bei + 8°
„ Jodallyl	154 bis 157°	1,41 „ + 0°
„ Isopropyljodür . .	154 „ 159°	1,417 „ +15°.

Während, wie wir hier sehen, das Chlor vorwiegend substituirend auf das Isopropyljodür einwirkt, beschränkt sich die Wirkung des Broms mehr darauf, einfach nur das Jod zu verdrängen, indem Isopropylbromür gebildet wird. Diese Umwandlung erfolgt unter heftiger Reaction und fast vollständiger Abscheidung des Jods. Das durch Einwirkung von Brom auf Isopropyljodür erhaltene Isopropylbromür besitzt denselben Siedepunkt und dasselbe spec. Gewicht, wie das direct aus dem Alkohol dargestellte Bromür. Neben Isopropylbromür entsteht gleichzeitig eine kleine Menge von „einfach-gebromtem Isopropylbromür", nämlich „Propylenbromid".

Dieses Resultat veranlafste mich, nunmehr die Bromsubstitutionsproducte des Isopropylbromürs zu untersuchen.

Ich beschreibe zunächst das „einfach-gebromte Isopropylbromür", welches ich durch Erwärmen gleicher Molecule Brom und Isopropylbromür darzustellen versuchte. Erwärmt man ein nach den angegebenen Verhältnissen dargestelltes Gemenge beider Substanzen bei Gegenwart von Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 140 bis 150°, so ist das Brom schon nach Verlauf der ersten halben Stunde vollständig

---

Fraction 160 bis 170° enthält 74,03 pC. Chlor, 150 bis 160° 71,85 pC. Chlor, 140 bis 150° 71,10 pC. Chlor. Die Fraction 150 bis 160° nähert sich also in ihrer Zusammensetzung dem Trichlorhydrin, dieses verlangt 72,01 pC. Chlor. Das spec. Gewicht der Fraction 150 bis 160° wurde bei + 15° zu 1,410 gefunden, das spec. Gewicht des Trichlorhydrins bei + 8° zu 1,40. In Uebereinstimmung hiermit characterisirte auch das Verhalten gegen Natrium und Aetzkali jene Fraction 150 bis 160° als Trichlorhydrin, wenn auch der aus ihr gewonnene zweifach-chlorwasserstoffsaure Glycidäther nicht ganz rein war.

verschwunden. Unter diesen Bedingungen findet jedoch keine glatte Reaction statt, in dem Sinne, dafs alles Isopropylbromür in einfach-gebromtes Bromür übergeführt würde; ein nicht unbeträchtlicher Theil geht in mehrfach-gebromtes Bromür über, während dem ein entsprechender Theil des Isoproprylbromürs unzersetzt bleibt. Zur Absonderung des einfach-gebromten Isopropylbromürs scheidet man zunächst alles unter 180° Siedende ab, schüttelt dieses Destillat mit concentrirter Kalilauge und gewinnt aus dem hierbei unzersetzt Zurückbleibenden durch oft wiederholtes Fractioniren die Substanz rein.

Das „einfach-gebromte Isopropylbromür" stellt eine farblose ölartige Flüssigkeit dar, von schwachem laugenartigem Geruche. Es siedet unter einem Quecksilberdrucke von 0,740 Meter bei 140 bis 143°. Das spec. Gewicht desselben wurde bei + 15° zu 1,954 gefunden, verglichen mit Wasser von gleicher Temperatur.

Die Analyse ergab Folgendes :

I. 0,4920 Grm. gaben 0,9155 AgBr.

0,6255 Grm. gaben 0,4018 CO_2 und 0,1690 HO.

II. 0,5135 Grm. gaben 0,9572 AgBr.

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
C_3	36	17,82	17,51	—
H_6	6	2,97	3,00	—
Br_2	160	79,20	79,16	79,33
	202	100,00.		

Ich mache zunächst darauf aufmerksam, dafs der hier angeführte Siedepunkt des einfach-gebromten Isopropylbromürs, dessen Identität mit dem Propylenbromid ich bereits erwähnt habe, etwas abweicht von dem Siedepunkt des Propylenbromids, so wie man diesen in Lehrbüchern aufgezeichnet findet, nämlich zu 145°. Allein die Angaben ver-

schiedener Beobachter entbehren durchaus genügender Uebereinstimmung, als dafs man gerade 145° als den richtigen Siedepunkt des Propylenbromids annehmen dürfte. Ich stelle die Angaben verschiedener Beobachter vergleichend zusammen, und füge noch eine eigene Beobachtung hinzu über die Eigenschaften eines Propylenbromids, welches aus einem mit Hülfe von Jodallyl gewonnenem Propylengas dargestellt war.

Propylenbromid.

Muttersubstanz :	Siedepunkt :	spec. Gewicht :	Beobachter :
Valeriansäure . . .	143 bis 145° *)	—	Hofmann [1])
Pelargonsäure . . .	143 „ 144° *)	—	Cahours [2])
Pelargonsäure . . .	145°	1,974	Cahours [3])
Amylalkohol . . .	143° *)	1,70 bei + 20°	Reynolds [4])
Amylalkohol . . .	140 bis 144° †)	—	Wurtz [5])
Isopropylbromür . .	140 „ 143°	1,954 bei + 15°	Linnemann
Jodallyl	140 „ 142°	1,950 „ + 16°	Linnemann

1) Diese Annalen LXXVII, 162.
2) Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1850, 402.
3) Daselbst für 1850, 496.
4) Diese Annalen LXXVII, 120.
5) Daselbst CIV, 245.

Das reine Propylenbromid siedet demnach jedenfalls niedriger als bei 145°.

Die nachfolgenden Versuche stellten die Identität des einfach-gebromten Isopropylbromürs und des Propylenbromids fest.

„Das einfach-gebromte Isopropylbromür wird von essigsaurem Silberoxyd bei Gegenwart von Eisessig schon bei 100° leicht unter Bildung von Bromsilber und Diacetylpropyl-

*) Abgeschieden aus einem zwischen 130 und 160° siedenden Gemenge mehrerer durch die allgemeine Formel $C_nH_{2n}Br_2$ ausgedrückten Verbindung.

†) Die Hauptmenge ging bei etwa 140° über. Die Analyse der Fraction 140 bis 144° enthielt noch etwas zu viel Kohlenstoff.

glycol zerlegt. Gleichzeitig entsteht jedoch eine nicht unbedeutende Menge von Monobrompropylen (C_3H_5Br). Der genannte Aether des Propylglycols wurde als eine schwach gelbliche, ölige, bei 180 bis 185° siedende Flüssigkeit erhalten, die schwerer als Wasser und in demselben unlöslich war."

„Auf frisch gefälltes Silberoxyd wirkt das einfach-gebromte Isopropylbromür unter keiner Bedingung ein, dagegen leicht auf eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd *). Auf andere Weise dargestelltes Propylenbromid verhält sich ganz gleich".

„Alkoholische Kalilösung zerlegt das einfach-gebromte Isopropylbromür leicht in Bromwasserstoffsäure und „Monobrompropylen". Zweckmäfsiger ist es, diese letztere Substanz durch wiederholte Destillation über fein gepulvertes Aetzkali darzustellen".

Das solcherweise aus dem einfach-gebromten Isopropylbromür dargestellte „Monobrompropylen" ist eine farblose, leicht bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit, von eigenthümlich laugenartigem Geruche. Es siedet unter 0,743 Meter Quecksilberdruck bei 56 bis 58°. Das spec. Gewicht wurde bei + 13° zu 1,40 gefunden. Es verbindet sich direct mit Brom. Die Analyse führte zu folgenden Resultaten :

0,5955 Grm. gaben 0,9260 AgBr.

0,5785 Grm. gaben 0,6245 CO_2 und 0,2340 HO.

	berechnet		gefunden
C_3	36	29,75	29,43
H_5	5	4,13	4,40
Br	80	66,11	66,16
	121	100,00.	

*) Auch Bromäthylen wirkt in alkoholischer Lösung so leicht auf salpetersaures Silberoxyd ein. Was bei dieser Reaction aus den Bromiden wird, ist bis jetzt noch nicht ermittelt.

Auch in Bezug auf die Eigenschaften des Monobrompropylens weichen die Angaben von einander ab, wie folgende Zusammenstellung verräth :

Monobrompropylen.

Muttersubstanz :	Siedepunkt :	spec. Gewicht :	Beobachter :
Pelargonsäure - Propylen-Propylenbromid	62°	1,472	Cahours [1])
Amylalkohol-Propylen-Propylenbromid	55 bis 56°	—	Reynolds [2])
Isopropylbromür - Propylenbromid . . .	56 „ 58°	1,410 bei + 14°	Linnemann
Jodallyl-Propylen-Propylenbromid *) . .	56 „ 59°	1,400 „ + 13°	Linnemann

1) Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1850, S. 496.

2) Diese Annalen LXXVII, 123.

Ich habe das aus einfach-gebromtem Isopropylbromür gewonnene Monobrompropylen ferner mit Brom verbunden und so Brompropylenbromid erzeugt : C_3H_5Br, Br_2.

Ich erhielt diese Substanz als eine farblose, nicht ganz ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit. Unter 0,745 Meter Quecksilberdruck ging sie vollkommen zwischen 194 und 196° über. Das spec. Gewicht wurde bei + 10° zu 2,390 gefunden. Die Substanz wird bei — 25° noch nicht fest. Aus nachfolgender Zusammenstellung geht hervor, dafs sie identisch ist mit dem von Wurtz dargestellten einfach-gebromten Propylenbromid und Brompropylenbromid.

*) Dieses Monobrompropylen war aus dem früher besprochenen, vermittelst Jodallyl gewonnenen, bei 140 bis 142° siedenden Propylenbromid durch Destillation über gepulvertes Aetzkali dargestellt. Das Product ist eine zwischen 50 bis 70° siedende Flüssigkeit, von welcher die Hauptmenge zwischen 56 bis 59° übergeht.

Muttersubstanz :	Bezeichnung der Entstehung nach	Siedep. :	spec. Gewicht :	Beobachter :
Monobrompropylen	(Brompropylenbromid)	195°	2,392 bei + 23°	Wurtz [1])
Propylenbromid	(einf.-gebromtes Propylenbromid)	195°	2,392 „ + 23°	Wurtz
Propylenbromid	(einf.-gebromtes Propylenbromid)	192°	2,336	Cahours [2])
Isopropylbromür	(Brompropylenbromid)	194 bis 196°	2,390 „ + 10°	Linnemann

[1]) Diese Annalen CIV, 246.

[2]) Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1850, 496.

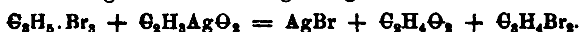
Die bis nun hier beschriebenen Versuche beweisen zur Genüge die Identität des einfach-gebromten Isopropylbromürs mit dem Propylenbromid.

Propylenbromid, Monobrompropylen und Brompropylenbromid sind also Substanzen, die wir vom Isopropylalkohol ausgehend künstlich darstellen können; es schien defshalb nicht uninteressant, etwas weiter zu verfolgen, welche andere Substanzen, namentlich aus dem Monobrompropylen und aus dem Brompropylenbromid weiterhin noch darstellbar sind. Das Resultat einiger in dieser Richtung angestellten Versuche ist in dem Nachfolgenden enthalten.

Das Brompropylenbromid : $C_3H_5 . Br . Br_2$, wirkt in alkoholischer Lösung leicht auf Silberoxyd ein, eben so leicht bei Gegenwart von Eisessig auf essigsaures Silber. Ich habe vorläufig nur die letztere Reaction verfolgt.

98,5 Grm. Brompropylenbromid wurden mit der doppelten Volummenge Eisessig und etwas mehr an essigsaurem Silber, als drei Moleculen auf ein Molecul Bromid entspricht, während 36 Stunden unter Luftdruck auf 110 bis 120° erwärmt. Nach Verlauf dieser Zeit war alles Brompropylenbromid zerlegt, der Eisessig wurde von dem Bromsilber abfiltrirt und alles unter 130° Siedende abdestillirt. Der stark braun gefärbte Rückstand wurde auf Glycerin untersucht

und zu diesem Zwecke direct mit Aetzbaryt verseift. Es wurde wirklich neben einem braun gefärbten Harz eine syrupförmige Substanz erhalten, deren Menge jedoch zu gering war, um mit Sicherheit festzustellen, ob es wirklich Glycerin war. Das Hauptproduct der Einwirkung von Brompropylenbromid auf essigsaures Silber war in dem vorliegenden Versuche mit dem Eisessig überdestillirt. Man gewinnt diese Substanz durch Verdünnen des Eisessigs mit Wasser und theilweise Neutralisation der Essigsäure, wobei sie sich als eine schwere farblose Flüssigkeit absondert. Die Analyse führte zu der Formel : C_3H_4, Br_2, so dafs also die Wirkung des essigsauren Silbers auf Brompropylenbromid durch nachfolgende Gleichung ausgedrückt ist :



$$C_3H_5.Br_3 + C_2H_3AgO_2 = AgBr + C_2H_4O_2 + C_3H_4Br_2.$$

Nach der Reinigung wurde die gedachte Bromverbindung als eine bei 127 bis 131° siedende Flüssigkeit erhalten, deren spec. Gewicht bei + 15° zu 1,98 gefunden wurde.

Die Analyse ergab :

I. 0,9072 Grm. gaben 1,7070 AgBr.

II. 0,2640 Grm. gaben 0,4965 AgBr.

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
C_3	36	—	—	—
H_4	4	—	—	—
Br_2	160	80,00	79,95	80,02
	200.			

Beim Erhitzen mit Natrium lieferte dieses Bromid ein stark riechendes, mit leuchtender Flamme brennendes Gas, welches durch eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung geleitet die Bildung eines gelben Niederschlags verursachte, der alle Eigenschaften des so wohl characterisirten Allylenkupfers besafs.

Das beschriebene, aus Monobrompropylenbromid erhaltene, durch die Formel $C_3H_4Br_2$ ausgedrückte Bromid ist

somit nichts anderes als „Allylenbromid“, dessen Siedepunkt und dessen spec. Gewicht es aufserdem auch besitzt *).

Ich kann hier auf Grund angestellter Versuche ausdrücklich bemerken, dafs das aus Isopropylbromür erhaltene Brompropylenbromid unter dem Einflusse von essigsaurem Silberoxyd gleichfalls in Allylenbromid übergeführt wird.

Dieses Resultat, dafs man bei Austritt von Bromwasserstoff aus dem Brompropylenbromid eine mit dem Allylenbromid identische Substanz erhält, steht nicht ganz im Einklange mit früheren Versuchen von Cahours, der durch den Einflufs einer alkoholischen Kalilösung auf Brompropylenbromid eine mit dem Allylenbromid gleich zusammengesetzte, von ihm als Dibrompropylen bezeichnete und bei 120° siedende Substanz erhielt. Ob diese von Cahours erhaltene Substanz wirklich verschieden war, oder nur ein unreines Allylenbromid darstellte, wird späteren Versuchen zu entscheiden bleiben. Ich glaube hier nur das hervorheben zu können, dafs es auch gerade Cahours' Angaben über den Siedepunkt des Monobrompropylens und des Brompropylenbromids sind, die von allen anderen Angaben am Meisten abweichen. Ein genaues vergleichendes Studium der Isomeren des Glycerinbromids wird künftighin gewifs noch Manches ergänzen und neue Gesichtspunkte aufdecken. Eine rasche Fortentwickelung wird überhaupt durch Nichts mehr gefördert werden können, als durch ein eingehend vergleichendes Studium isomerer Substanzen **).

---

*) Nach neueren Versuchen siedet das Allylenbromid bei 131° und besitzt bei + 15° ein spec. Gewicht von 2,00.

**) Dafs diese Bemerkungen gerade besonderen Bezug auf die Isomeren des Glycerinbromids haben, dafür will ich nur ein Beispiel angeben. Das Tribromallyl, welches nach den schönen Versuchen von Wurtz so leicht bei Berührung mit essigsaurem Silber in Triacetin übergeht, wird in alkoholischer Lösung gleich-

Ich theile hier nun noch eine Reihe von Versuchen mit, die ich in derselben Absicht, welche Veranlassung war das Verhalten des Brompropylenbromids gegen essigsaures Silber zu untersuchen, mit dem Monobrompropylen angestellt habe.

Man hat diese Substanz und das Bromallyl vielfach für ein und denselben Körper gehalten. Cahours und Hofmann*) erachten das aus Allylalkohol dargestellte Bromür**) für identisch mit Monobrompropylen; ja L. Dusart***) erwähnt, bei Einwirkung von Monobrompropylen auf Rhodankalium Senföl erhalten zu haben.

Eine derartige Umwandlung des Monobrompropylens in eine Allylverbindung wäre von grofsem Interesse, nicht nur wegen der Beziehung, welche alsdann zwischen dem Propylglycol und dem Allylalkohol aufgedeckt würde, sondern auch in so fern, als damit ein Mittel gefunden wäre, von dem Isopropylalkohol zu dem nächst wasserstoffärmeren Alkohol,

---

falls sehr leicht, schon bei mehrstündigem Erhitzen auf 100°, von Silberoxyd vollkommen zersetzt. Es treten hierbei Bromsilber und metallisches Silber und so weit diefs durch einen vorläufigen Versuch bis jetzt ermittelt wurde wenigstens drei neue organische Substanzen auf, jedoch kein Glycerin. Die Producte sind eine kleine Menge Allylenbromid, eine nicht unbedeutende Menge einer öligen, bei — 20° noch nicht fest werdenden, gegen — 200° siedenden Flüssigkeit, deren Natur bis jetzt noch nicht ermittelt ist, und endlich ein in Wasser leicht lösliches, sich leicht unter Abscheidung von Silber reducirendes Silbersalz, welches bei einer Silberbestimmung 51,05 pC. Silber ergab. Ein Silbersalz von der Zusammensetzung des glycerinsauren Silberoxydes verlangt 50,70 pC. Silber. Die Bildung eines derartigen Silbersalzes liefse sich durch folgende Gleichung verstehen, mit welcher auch die Beobachtung einer reichlichen Silberabscheidung übereinstimmt :



$$C_3H_5Br_3 + 4\,Ag_2O = 3\,AgBr + 2\,Ag_2 + C_3H_5AgO_4.$$

*) Compt. rend. XLII, 217.

**) Leider liegen bis jetzt über die Eigenschaften des Bromallyls sonst keine Angaben vor.

***) Diese Annalen XCVII, 127.

dem Allylalkohol, überzugehen, und endlich auch in Bezug auf die Synthese des Glycerins aus Propylengas bei Passirung des Allylalkohols als Zwischenstation.

Die von mir angestellten Versuche ergaben nachfolgende Resultate, und ich kann auf Grund angestellter Versuche ausdrücklich bemerken, dafs sich das aus Isopropylbromür gewonnene Monobrompropylen in jeder Beziehung ganz gleich verhält wie ein aus anderen Substanzen dargestelltes.

„Das Monobrompropylen erleidet in Berührung mit Silberoxyd unter keiner Bedingung eine Veränderung."

„Es erleidet keine Veränderung beim Erhitzen mit oxalsaurem Silberoxyd und Aether auf 100°."

„Es erleidet keine Veränderung beim Erhitzen mit Rhodansilber auf 100°."

„Es erleidet keine Veränderung bei mehrtägigem Erhitzen mit essigsaurem Silber und Eisessig auf 120 bis 130°."

„Es erleidet keine Veränderung bei mehrtägigem Erhitzen mit essigsaurem Kali oder Natron auf 150 bis 200°."

„Es geht nicht in Senföl über, wenn man es mit einer alkoholischen Lösung von Rhodankalium mehrere Tage auf 120° erwärmt. (Es bildet sich hier nur eine sehr geringe Menge einer äufserst unangenehm nach Mercaptan riechenden, unter Verkohlung gegen 200° siedenden Flüssigkeit; die Hauptmenge des Monobrompropylens bleibt ganz unverändert.)"

„Beim Erhitzen mit alkoholischem Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium sprangen die Röhren in vier Fällen jedesmal."

„Das Monobrompropylen geht unter keiner Bedingung, weder in Berührung mit Jodsilber, noch in Berührung mit Jodkalium oder Jodammonium in Jodallyl über."

Aus diesen Versuchen folgt, dafs das Monobrompropylen nicht in Allylalkohol übergeführt werden kann; die Frage nach der Identität des Monobrompropylens mit dem Allylbromür ist durch diese Versuche nicht entschieden worden.

Nach diesen, von der ursprünglichen Versuchsreihe sich etwas entfernenden und im Anhange an das einfach-gebromte Isopropylbromür mitgetheilten Versuchen kehre ich zu den Substitutionsproducten des Isopropylbromürs zurück.

Es ist bereits erwähnt worden, dafs bei Einwirkung von Brom auf Isopropylbromür mit besonderer Leichtigkeit mehrfach-gebromte Substitutionsproducte entstehen. Auch habe ich bereits in einer kurzen Notiz *) mitgetheilt, durch Einwirkung von Brom auf Isopropylbromür eine Flüssigkeit erhalten zu haben, deren Zusammensetzung den angewandten Mengen beider ursprünglichen Substanzen nach durch die Formel $G_3H_5Br_3$ ausgedrückt schien (eine Brombestimmung ergab 83,5 pC. Brom, die Rechnung verlangt 85,4 pC. Brom), und welche Substanz bei Einwirkung auf Silberoxyd unter anderen Producten Glycerin lieferte.

Eine nähere Untersuchung hat zunächst festgestellt, dafs man beim Erhitzen solcher Mengen von Brom und Isopropylbromür, wie sie die Darstellung eines zweifach-gebromten Productes erfordert, das gedachte Substitutionsproduct nicht rein erhält; sondern neben etwas unzersetztem Isopropylbromür ein Gemenge von einfach-, zweifach- und dreifach-gebromtem Substitutionsproduct.

Die nachfolgenden Versuche wurden mit einer Substanz angestellt, welche durch Einwirkung von 2 Moleculen Brom auf 1 Molecul Isopropylbromür bei Gegenwart von Wasser erhalten war. Die Einwirkung wurde in zugeschmolzenen Röhren vorgenommen und theils durch 6- bis 8stündiges Erwärmen auf 110°, theils durch kürzeres Erhitzen auf 150° bewerkstelligt. Das erhaltene Product wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es stellt eine farblose, oder schwach gelbliche, in Wasser untersinkende, etwas erstickend

*) Diese Annalen CXXXIII, 134.

riechende, bei höherer Temperatur an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit dar, leicht löslich in Aether, Weingeist und Benzol und bei — 40° noch nicht fest werdend. Die Analyse verschiedener Proben ergab nachfolgendes Resultat :

I. Bei 110° dargestellt, gewaschen und getrocknet :

1) 0,7410 Grm. gaben 1,4200 AgBr.

2) 1,2670 Grm. gaben 2,4280 AgBr.

II. Bei 110° dargestellt und zur Entfernung von etwas C_3H_7Br längere Zeit im Wasserbad erwärmt :

1) 0,7660 Grm. gaben 0,4048 CO_2 und 0,1430 HO.

2) 0,5185 Grm. gaben 1,0185 AgBr.

III. Bei 150 bis 160° dargestellt und wie II behandelt :

0,3525 Grm. gaben 0,6965 AgBr.

	berechnet		gefunden *)			
			I, 1)	I, 2)	II.	III.
C_3	36	12,81	—	—	14,39	—
H_5	5	1,78	—	—	2,07	—
Br_3	240	85,40	81,54	81,53	83,58	84,06
	281	100,00.				

Nach diesen Analysen war die Substanz kein reines zweifach-gebromtes Isopropylbromür. Die weitere Untersuchung ergab, dafs, wenn man die Substanz zu destilliren versucht, man zunächst etwas Isopropylbromür erhält; dann steigt der Siedepunkt rasch auf 138°, zwischen 138 und 145° geht etwas Propylenbromid über; von 145° erhebt sich der Siedepunkt allmälig auf 160°, dann rascher auf 180° und bei dieser Temperatur fängt auch schon die Zersetzung der Flüssigkeit an; es entwickelt sich Bromwasserstoff und Brom und unter einer stärker eintretenden Verkohlung geht die Flüssigkeit allmälig zwischen 180 und 230° über.

Hat man Alles unter 180° Siedende abdestillirt, so be-

*) Das zu diesen Versuchen gebrauchte Brom war nicht ganz frei von Jod und Chlor.

steht der Destillationsrückstand aus zweifach- und dreifach-gebromtem Isopropylbromür.

Ueberläfst man diesen Destillationsrückstand, in flachen Gefäfsen der Luft dargeboten, bei einer niederen Temperatur (— 3° bis — 5°) mehrere Wochen sich selbst, so verdunsten etwa 30 pC. desselben, und es krystallisirt dabei das „dreifach-gebromte Isopropylbromür" so reichlich aus, dafs das Ganze zu einem dicken Brei erstarrt. Man prefst die ölige Mutterlauge, welche das noch unreine „zweifach-gebromte Isopropylbromür" darstellt, zwischen Papier ab, zieht die vom Papiere aufgesaugte Flüssigkeit wieder mit Benzol aus, und verdunstet das Benzol, wobei eine schwach braun gefärbte, etwas erstickend riechende Flüssigkeit zurückbleibt.

Diese Flüssigkeit stellt das „zweifach-gebromte Isopropylbromür", $C_3H_5Br_3$, dar. Es gelang mir bis jetzt nicht, die Substanz vollkommen zu reinigen. Nach oft wiederholter Destillation und Abscheidung der über 200° siedenden Theile erhält man sie als eine schwach gelbliche, in Wasser untersinkende, ölige Flüssigkeit, die zwischen 180 und 200° siedet. Die Analyse führte zu folgendem Resultate :

I. 0,3090 Grm. gaben 0,6220 AgBr.

II. 0,2505 Grm. gaben 0,5057 AgBr.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_3	36	—	—	—
H_5	5	—	—	—
Br_3	240	85,40	85,68	85,86
	281.			

Wird das zweifach-gebromte Isopropylbromür in mit Wasser verdünntem Weingeist gelöst und mit frisch gefälltem Silberoxyd im siedenden Wasserbade erwärmt, so bildet sich Bromsilber, etwas metallisches Silber, ein leicht lösliches Silbersalz, eine ölige, in Wasser unlösliche, über 150° siedende Flüssigkeit und Glycerin.

Nach Ausfällen des in der alkoholischen Lösung vorhandenen Silbers mit Schwefelwasserstoff und nach dem Verdunsten des Alkohols erhält man das Glycerin als schwach braun gefärbten Syrup. Die bis jetzt erhaltenen Mengen von Glycerin waren zu gering, um die Substanz vollkommen zu reinigen; doch läfst das Verhalten dieses Syrups gegen Jodphosphor und gegen saures schwefelsaures Kali kaum einen Zweifel, dafs es Glycerin ist.

Derselbe glycerinhaltige, Jodallyl und Acroleïn liefernde Syrup wird bei Einwirkung von Silberoxyd auf den oben erwähnten „Destillationsrückstand" (zweifach- und dreifach-gebromtes Isopropylbromür) erhalten, wenn auch nur in geringerer Menge. Die Menge des bei Einwirkung von Silberoxyd auf zweifach-gebromtes Isopropylbromür sich bildenden Glycerins ist verhältnifsmäfsig sehr gering; die nebenbei entstehenden Producte sind so schwer zu reinigen, dafs es mir bis jetzt nicht gelang, ihre Natur zu ermitteln; ich mufste diefs späteren Versuchen überlassen, die noch Manches zu vervollständigen haben.

Das bromreichste Product, welches bei Einwirkung von Brom auf Isopropylbromür entsteht, ist das dreifach-gebromte Isopropylbromür *). Diese Substanz krystallisirt unter den bereits erwähnten Bedingungen aus dem Destillationsrückstand des rohen mehrfach-gebromten Isopropylbromürs aus und wurde durch Umkrystallisiren aus Weingeist rein erhalten.

Das reine „dreifach-gebromte Isopropylbromür", $C_3H_4.Br_3.Br$, stellt eine in weifsen Nadeln krystallisirende Substanz dar.

*) Diese Substanz hielt ich anfangs für „Fünffach-Bromaceton", mit welchem sie fast gleichen Bromgehalt besitzt. Auch die Schmelzpunkte beider Substanzen liegen sich ziemlich nahe. Die Bildung des „Fünffach-Bromacetons" wäre bei vorhergehender Bildung von Isopropylalkohol durch Einwirkung des Isopropylbromürs auf Wasser denkbar.

Es besitzt namentlich im geschmolzenen Zustande einen scharfen beifsenden Geruch; es löst sich leicht in Aether, Chloroform und Benzol, wenig in kaltem Weingeist, mehr in siedendem, und läfst sich demnach aus siedendem Weingeiste umkrystallisiren. Es schmilzt bei + 69° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder erstarrt; ohne starke Zersetzung läfst es sich nicht destilliren. Es geht unter Entwickelung von Brom und Bromwasserstoffsäure bei eintretender Verkohlung zwischen 230 bis 240° über.

Die Analyse bietet Schwierigkeit, da beim Erhitzen der Substanz eine bromhaltige Kohle entsteht, die selbst nach dem Rothglühen beim Kochen mit Schwefelsäure noch Bromwasserstoff entwickelt.

I. 0,3205 Grm. gaben 0,6600 AgBr.

II. 0,7255 Grm. gaben 1,4880 AgBr.

b) 0,3950 Grm. gaben 0,8085 AgBr.

0,3645 Grm. gaben 0,1255 CO_2 und 0,0325 HO.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	b)
C_3	36	10,00	—	9,39	—
H_4	4	1,11	—	0,99	—
Br_4	320	88,88	87,41	87,26	87,09
	360	100,00.			

Das dreifach-gebromte Isopropylbromür wird von concentrirter Kalilauge unter heftiger Reaction, schwacher Bräunung und ohne Gasentwickelung vollkommen gelöst. In alkoholischer Lösung wird es von Silberoxyd sehr leicht unter Abscheidung von Silber und Bildung eines leicht reducirbaren Silbersalzes zersetzt. Bei Gegenwart von Eisessig zersetzt dieses Bromid essigsaures Silber ganz aufserordentlich leicht, indem nur Bromsilber, kein metallisches Silber entsteht. 20 Grm. dreifach-gebromtes Isopropylbromür in Eisessig gelöst, mit 40 Grm. essigsaurem Silberoxyd versetzt, waren schon bei $^1/_2$ stündigem Erwärmen im Wasserbade vollkommen

zersetzt. Es gelang mir bei diesem Versuche nicht zu ermitteln, was eigentlich aus der ursprünglichen Substanz geworden; ein in Wasser unlöslicher ätherartiger Körper bildete sich nicht; der Ueberschufs des Eisessigs erschwerte das Auffinden der nun gebildeten Substanz.

Ich hoffe, das dreifach-gebromte Isopropylbromür, welches vielleicht identisch mit dem Bromide des kürzlich von Carius aufgefundenen Propyl-Phycits sein dürfte, unter anderen Bedingungen in reichlicherer Menge zu erhalten. Diese Substanz ist verschieden von allen bis jetzt bekannten Körpern, deren Zusammensetzung durch dieselbe Formel $C_3H_4.Br_4$ ausgedrückt ist:

		spec. Gew.
Zweifach-gebromtes Propylenbromid *)	bei 226° siedende Flüssigkeit	2,26
Bromverbindung des zweifach-bromwasserstoffsauren Glycidäthers **)	bei 250-252° „ „	2,64
Vierfach-Bromallylen ***) . .	bei 225-230° „ „	2,94
Dreifach-gebromtes Isopropylbromür	feste, bei + 69° schmelzende Substanz	

Es ist gewifs auffallend, dafs das dreifach-gebromte Isopropylbromür nicht identisch ist mit dem zweifach-gebromten Propylenbromid, da das einfach-gebromte Isopropylbromür doch nichts anderes als Propylenbromid ist. Es ist diefs ein auffallendes Beispiel, wie von einander verschiedene, aber gleich zusammengesetzte Substitutionsproducte desselben Körpers entstehen können, dadurch, dafs in dem einen Falle von den zu ersetzenden Wasserstoffatomen eins nach dem

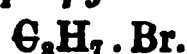
*) Cahours, Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1850, 496.

**) Reboul, diese Annalen Supplementbd. I, 232.

***) Oppenheim, diese Annalen CXXXII, 126.

andern ersetzt wird, in dem anderen Falle aber alle auf einmal ersetzt werden.

Durch Einwirkung von Brom auf Isopropylbromür lassen sich demnach zwei Reihen von Substitutionsproducten gewinnen, deren Parallelglieder zwar gleiche Zusammensetzung, aber verschiedene Eigenschaften aufweisen.



Isopropylbromür

$C_3H_7 . Br$.

Erste Reihe :	Zweite Reihe :
1f.-gebromtes Isopropylbromür $C_3H_6 . Br_2$	identisch mit $C_3H_6Br_2$ Propylenbromid
2f.-gebromtes Isopropylbromür $C_3H_5Br_2 . Br$	verschieden von $C_3H_5Br . Br_2$ 1f.-gebromtes Propylenbromid
3f.-gebromtes Isopropylbromür $C_3H_4Br_3 . Br$	verschieden von $C_3H_4 . Br_2 . Br_2$ 2f.-gebromtes Propylenbromid.

Ja für die durch die Formel $C_3H_4Br_4$ ausgedrückte Substanz ergiebt sich sogar, dafs man, von dem einen Isopropylbromür ausgehend, drei unter einander verschiedene, gleich zusammengesetzte Körper erhalten kann. Erstens : das „dreifach-gebromte Isopropylbromür", und zwar durch directe Einwirkung von Brom auf Isopropylbromür. Zweitens : das „zweifach-gebromte Propylenbromid", durch vorläufige Darstellung von Propylenbromid aus Isopropylbromür. Drittens : das „Vierfach-Bromallylen", indem man zunächst Propylenbromid, aus diesem Monobrompropylen und Brompropylenbromid darstellt und letztere Substanz dann auf essigsaures Silber einwirken läfst, wobei man Allylenbromid erhält, welches sich dann mit Brom zu Vierfach-Bromallylen vereinigt.

Wir haben in dem Vorhergehenden gesehen, wie man, vom Aceton ausgehend, durch den Isopropylalkohol zum Propylenbromid, zum Monobrompropylen, zum Brompropylenbromid, zum Allylenbromid und schliefslich zum Allylen ge-

5*

langen kann *). Wir haben so auf einem weiteren Wege dieselbe Substanz, das Allylen aus dem Aceton dargestellt, welches Borsche und Fittig **) auf kürzerem Wege, und noch früher Friedel ***) aus dem Aceton gewonnen haben.

Einer späteren Untersuchung bleibt es vorbehalten, den Weg vom Allylen wieder zurück zum Isopropylalkohol und zum Aceton aufzusuchen.

Sollte es einmal gelingen, das Allylen direct mit Jodwasserstoff zu verbinden und so Jodallyl zu erzeugen †):



$$\Theta_3H_4 + HJ = \Theta_3H_5J,$$

so wäre somit auch der Uebergang vom Monobrompropylen zum Allylalkohol und zum Glycerin gefunden.

Ich habe in dem Vorliegenden gezeigt, wie man vom Aceton ausgehend zum Propylglycol gelangen kann. Das Umgekehrte hiervon, die Ueberführung des Propylglycols in Aceton, ist durch die von Wurtz ††) ausgeführte Reduction des Propylglycols zu Isopropyljodür ermöglicht; man hat nur dieses Jodür in Alkohol umzuwandeln, um aus diesem bei Oxydation Aceton zu erhalten. Da der Propylglycol eine Substanz ist, die sich künstlich erzeugen läfst, so kann man somit auch Isopropylalkohol und Aceton künstlich darstellen.

Wir hätten, von der Kohle ausgehend, dieselbe nur nach und nach in folgende Substanzen umzuwandeln, um schliefslich zum Aceton zu gelangen: Kohle, Kohlenoxyd, Ameisen-

---

*) Wie Sawitsch gezeigt hat, kann man vom Monobrompropylen direct, also mit Ueberspringung der hier angeführten Zwischenglieder, zum Allylen gelangen.

**) Diese Annalen CXXXIII, 111.

***) Wahrscheinlich unter gleichzeitiger Bildung von Isopropyljodür.

†) Compt. rend. LIX, 294.

††) Diese Annalen Supplementbd. I, 381.

säure, ameisensaurer Baryt, Propylen, Propylenbromid, Diacetylpropylglycol, Propylglycol, Isopropyljodür, Isopropylalkohol, Aceton.

In so fern ich aber gezeigt habe, dafs man, vom Aceton ausgehend, mit Hülfe des Isopropylbromürs und seines Bromsubstitutionsproductes Glycerin erhalten kann, wäre also auch das Glycerin der Reihe derjenigen organischen Körper beizuzählen, welche man bis jetzt aus den Elementen darzustellen gelernt hat.

Ja die Synthese des Glycerins dürfte auf einem noch viel kürzeren Wege ausgeführt werden. Von dem künstlich darstellbaren Propylengase ausgehend läfst sich durch Vereinigung dieser Substanz mit Jodwasserstoffsäure direct Isopropyljodür gewinnen; dieses liefert aber beim Behandeln mit Chlor Trichlorhydrin und von diesem letzten Körper führt sicherlich ein kurzer Weg zum Glycerin.

Für die Gruppe von Alkoholen, welche drei Atome Kohlenstoff im Molecul enthalten, ist der Uebergang von dem einatomigen zum zweiatomigen und zum dreiatomigen Alkohol, zum Glycerin hin und von diesem wieder zurück zum Isopropylalkohol nunmehr aufgefunden.

Lemberg, October 1864 - Februar 1865; eingeschickt am 24. Mai 1865.

Ein Vorlesungsversuch;

von *K. Kraut.*

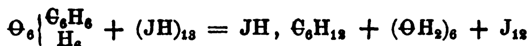
Man wickelt einen Platindraht von 0,5 Millimeter Dicke 15 bis 20 Mal um eine Bleifeder, so dafs eine Spirale entsteht, mit deren einem Ende man einen langen Flaschenkork der Quere nach durchsticht und umwickelt. Diese Spirale

wird in ein weithalsiges, auf dem Drahtnetz über der Lampe stehendes Kochglas von 450 Cubikcentimeter Inhalt gehängt, in welches man Ammoniakwasser von 20 pC. giefst, so dafs die Spitze der Spirale über der Flüssigkeit hängt. Andererseits verbindet man die Ausströmungsöffnung eines mit Sauerstoffgas gefüllten Gasometers mit einem gebogenen Glasrohr von 10 Millimeter lichter Weite, welches wenig in die Flüssigkeit eintaucht. Bringt man nun die Platinspirale zum Glühen und läfst Sauerstoff eintreten, so geräth das Platin in weit lebhafteres Glühen und füllt das Kochglas zunächst mit weifsen Dämpfen von salpetrigsaurem Ammoniak, dann mit intensiv rothen von salpetriger Säure; auch belegt sich das Glasrohr, welches das Sauerstoffgas einleitet, meist mit einer dicken Kruste von salpetrigsaurem Ammoniak. Erwärmt man jetzt das Ammoniakwasser, so entzündet sich das Gemenge von Ammoniak und Sauerstoffgas mit lebhafter, aber völlig gefahrloser Explosion, dadurch die Platinspirale bis unter die Temperatur abkühlend, bei welcher sie sichtbar glüht. Nach wenigen Augenblicken erhitzt sich die Spirale auf's Neue bis zum Hellrothglühen, entzündet das Gasgemenge wiederum und so fort, so dafs sich der Versuch beliebig oft wiederholen läfst. Bei sehr raschem Einleiten des Sauerstoffs brennt derselbe unter der Flüssigkeit einige Zeit; er brennt dauernd, dabei den langgezogenen Ton der chemischen Harmonika erzeugend, wenn man die Einströmungsöffnung unmittelbar *über* das Ammoniakwasser und ganz nahe der Spirale stellt. Es hängt dann die Sauerstoffammoniakflamme als eine grüngelbe Blase an der Oeffnung des Glasrohrs, welche sich, ohne zu erlöschen, auf und ab bewegen läfst. — Der Kork, welcher die Platinspirale trägt, darf nur der Quere nach über die Oeffnung des Kochglases gelegt werden, da er bei den Explosionen häufig theilweise herausgeschleudert wird.

Ueberführung des Benzols in Hexylen;
von *L. Carius.*

In einer früheren Mittheilung habe ich gezeigt, dafs das Benzol, Θ_6H_6, indem es von dem Grenzverhältnisse $\Theta_x\Theta_nH_{2n+2}$ um sechs Einheiten entfernt ist, 3 Mol. Unterchlorigsäurehydrat, $\left(\Theta\begin{Bmatrix}Cl\\H\end{Bmatrix}\right)_3$, direct assimiliren kann *). Die Untersuchung des entstehenden Phenylentrichlorhydrins, $\begin{matrix}\Theta_3\\Cl_3\end{matrix}\begin{Bmatrix}\Theta_6H_6\\H_3\end{Bmatrix}$, darf ich jetzt als ziemlich abgeschlossen betrachten und werde darüber demnächst ausführlich berichten. Das grofse Interesse, welches sich an die bisher bekanntlich auf keine Weise gelungene Verbindung der beiden grofsen Gruppen organischer Körper, der s. g. *aromatischen* und der *Fett*körper, durch einfache Reactionen knüpft, veranlafst mich indessen zu einer vorläufigen Mittheilung.

Phenylentrichlorhydrin ist das Chlorhydrin einer *zuckerähnlichen* Substanz, $\Theta_6\begin{Bmatrix}\Theta_6H_6\\H_6\end{Bmatrix}$, die ich daraus dargestellt habe. Letztere sowohl als das erwähnte Trichlorhydrin selbst werden durch Jodwasserstoff reducirt, wobei sich als einzige Producte jodwasserstoffsaures Hexylen oder unter gewissen Umständen Hexylen selbst bilden :



$$\Theta_6\begin{Bmatrix}\Theta_6H_6\\H_6\end{Bmatrix} + (JH)_{13} = JH,\ \Theta_6H_{12} + (\Theta H_2)_6 + J_{12}$$



$$\begin{matrix}\Theta_3\\Cl_3\end{matrix}\begin{Bmatrix}\Theta_6H_6\\H_3\end{Bmatrix} + (JH)_{12} = \Theta_6H_{12} + (ClH)_3 + (\Theta H_2)_3.$$

Damit ist also zum ersten Male der Zusammenhang durch einfache Reactionen jener beiden grofsen Körperklassen nachgewiesen, welchen ich schon früher **) voraussetzte und für den ich hoffen darf noch weitere Belege beibringen zu können.

*) Diese Annalen CXXVI, 203.

**) Daselbst CXXVI, 213.

Untersuchungen über das Orcin;

von *V. de Luynes**).

Ich habe in einer vorhergehenden Arbeit dargethan, dafs das Orcin eine gröfsere Verwandtschaft zu den Basen hat, als man bis dahin vermuthet hatte. Bei der Fortsetzung dieser Versuche habe ich erkannt, dafs die wässerigen Orcinlösungen Kalk und Baryt in grofser Menge lösen. Diese Lösungen trüben sich bei dem Erwärmen oder bei dem Zusatz von wasserfreiem Alkohol; das sich Ausscheidende enthält Orcin und die angewendete Base. Aber diese Verbindungen verändern sich zu leicht an der Luft, als dafs es mir möglich gewesen wäre, sie weiter zu untersuchen. Ich mufste mich darauf beschränken, möglichst genau die Löslichkeit des Kalks in Orcinlösungen von verschiedenem Gehalt zu bestimmen.

Ich suchte sodann bestimmte Verbindungen des Orcins mit den Säuren zu erhalten. Diese Verbindungen scheinen sich bei der directen Einwirkung von Säuren auf Orcin nicht zu bilden; aber ich konnte sie indirect erhalten, indem ich Chloracetyl, Chlorbutyryl u. a. auf das Orcin einwirken liefs.

Bekanntlich haben nach dem letzteren Verfahren Laurent und Gerhardt das benzoësaure Phenol dargestellt, und Cahours nachher das essigsaure Phenol. Aber während die letzteren Verbindungen betrachtet werden können als entstanden aus Phenylhydrat durch Verbindung mit 1 Aeq. Säure unter Elimination von 2 Aeq. Wasser, leiten sich die entsprechenden Verbindungen des Orcins ab durch die Verbindung von 1 Aeq. dieser Substanz mit 2 Aeq. Säure unter Elimination von 4 Aeq. Wasser.

---

*) Compt. rend. LX, 920.

Zweifach-essigsaures Orcin. — Chloracetyl wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf gepulvertes wasserfreies Orcin ein; es entwickelt sich Chlorwasserstoff und es bildet sich zweifach-essigsaures Orcin :



$$C_{14}H_8O_4 + 2\,C_4H_3O_2Cl = C_{22}H_{12}O_8 + 2\,HCl.$$

Man wascht den Rückstand mit Wasser, um das überschüssige Chloracetyl zu zersetzen; man mengt ihn mit trockenem kohlensaurem Kali und behandelt mit Aether. Die ätherische Lösung giebt bei dem Verdunsten eine ölige Substanz, welche nach einiger Zeit in sehr deutlichen kleinen Nadeln krystallisirt. So dargestellt ist das zweifach-essigsaure Orcin farblos; sein Geschmack ist fade und süfslich; es schmilzt gegen 25° und macht auf Papier einen Flecken wie ein fetter Körper. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Bei dem Kochen mit Kalkmilch zersetzt es sich zu Orcin und essigsaurem Kalk. Die Analyse dieser Verbindung führt zu der Formel :



$$C_{22}H_{12}O_8 = C_{14}H_8O_4 + 2\,C_4H_4O_4 - 4\,HO.$$

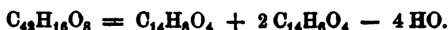
Zweifach-buttersaures Orcin. — Man erhält diese Verbindung, indem man Chlorbutyryl auf wasserfreies Orcin einwirken läfst, und reinigt sie wie die vorhergehende Verbindung. Sie ist farblos; sie schmeckt nur schwach und weniger angenehm als das zweifach-essigsaure Orcin; sie ist unlöslich in Wasser und leichtlöslich in Alkohol und in Aether. Die Analyse stimmt mit der Formel :



$$C_{30}H_{20}O_8 = C_{14}H_8O_4 + 2\,C_8H_8O_4 - 4\,HO.$$

Zweifach-benzoësaures Orcin. — Chlorbenzoyl wirkt auf Orcin bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, aber bei schwachem Erwärmen des Gemenges tritt Einwirkung ein, die sich alsdann von selbst fortsetzt. Die entstehende Verbindung wird in der angegebenen Art isolirt und gereinigt. — Das zweifach-benzoësaure Orcin ist farblos und geruchlos; es schmeckt sehr süfs. Es krystallisirt in Nadeln, welche

sehr harte strahlige kleine Massen bilden. Bei dem Kochen mit Wasser scheint es sich in demselben nicht zu lösen; es ist leichtlöslich in Alkohol und in Aether. Nach der Analyse hat es die Formel :



$$C_{42}H_{16}O_8 = C_{14}H_8O_4 + 2\,C_{14}H_6O_4 - 4\,HO.$$

Das Chlorsuccinyl giebt unter denselben Umständen mit dem Orcin eine krystallinische Verbindung, welche ich noch nicht analysirt habe.

Aus meiner Untersuchung geht hervor, dafs das Orcin sich gegen Basen und Säuren nach Art der Phensäure verhält; aber während die letztere bei der Einwirkung der Chlorverbindungen von Säureradicalen nur 1 Aeq. Wasserstoff verliert, welches sie gegen 1 Aeq. des Säureradicals austauscht, nimmt das Orcin unter denselben Umständen 2 Aeq. des Säureradicals an der Stelle von 2 Aeq. Wasserstoff auf. Betrachtet man also die Phensäure als ein einatomiges Phenol, so mufs man das Orcin zu den zweiatomigen Phenolen zählen.

Nach seiner Formel ist das Orcin mit der Oxyphensäure $C_{12}H_6O_4$ homolog; die letztere giebt mit den Chlorverbindungen von Säureradicalen Verbindungen, welche 2 Aeq. des Säureradicals enthalten; sie leitet sich von der Oxysalicylsäure in derselben Weise ab, wie das Phenol von der Salicylsäure. Man hat also wohl die Oxyphensäure als das der Phensäure entsprechende zweiatomige Phenol zu betrachten. Eben so ist das Orcin das zweiatomige Phenol, welches einem einatomigen Phenol $C_{14}H_8O_2$, das mit dem Cresylphenol identisch oder isomer ist, entspricht. Die folgenden Formeln lassen diese Beziehungen hervortreten :



Phenol	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$	Oxyphensäure	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$
Phenol (?)	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\end{matrix}\right\}O_2$	Orcin	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Eine tiefer eingehende Untersuchung dieser Phenole läfst vielleicht bestimmter angeben, in welcher Richtung man

ihre Synthese versuchen mufs, welche in so inniger Beziehung zu der von einer grofsen Zahl von Farbstoffen steht.

Diese Versuche sind in dem Untersuchungs-Laboratorium der Facultät der Wissenschaften zu Paris ausgeführt worden.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

26) Ueber einige schwefelhaltige Derivate des Toluols;

von *C. Märcker.*

Von dem Toluol ausgehend kann man zwei Verbindungen von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}S$ erhalten, die in ihren Eigenschaften bedeutend von einander abweichen. Offenbar entspricht die Formel dieser isomeren Verbindungen dem Sulfhydrat des Benzylalkohols C_7H_8O, wefshalb ich für sie den Namen Benzylsulfhydrat gewählt habe, obgleich dieser schon von Vogt *) einer C_6H_6S zusammengesetzten Verbindung beigelegt ist. Zur Unterscheidung der beiden isomeren Körper bezeichne ich sie mit Benzylsulfhydrat und Metabenzylsulfhydrat.

Benzylsulfhydrat, C_7H_8S. — Es wird durch Vermischen einer weingeistigen Lösung von Kaliumsulfhydrat mit Chlortoluol oder Bromtoluol gewonnen. Ist die weingeistige Lösung sehr concentrirt, so geht die Einwirkung sogleich unter

*) Diese Annalen CXIX, 142.

starker Erwärmung vor sich; es scheidet sich Chlor- oder Bromkalium ab, zuweilen auch schon öliges Benzylsulfhydrat, welches man nach 24 Stunden durch Zusatz von Wasser fällt. Zur Reinigung wird es mit Wasser gewaschen, zur Analyse entweder im Vacuum getrocknet oder nach dem Schütteln mit Chlorcalcium rectificirt.

Eine dem Benzylsulfhydrat in Zusammensetzung und Eigenschaften vollkommen gleichende Verbindung entsteht auch aus Chlortoluol und Kaliumsulfocarbonat, und nicht, wie ich vermuthete, Sulfocarbonsäure-Benzyläther.

Das Benzylsulfhydrat ist eine farblose, sehr stark das Licht brechende Flüssigkeit, von 1,058 specifischem Gewicht bei 20° C., die bei 194 bis 195° C. unzersetzt siedet, die den unangenehmen lauchartigen Geruch vieler organischen Schwefelverbindungen in hohem Grade besitzt und die Augen stark zu Thränen reitzt.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegtem Bleisuperoxydrohr lieferten :

I. 0,204 Grm. aus Chlortoluol und Kaliumsulfhydrat 0,5045 Kohlensäure und 0,124 Wasser.

II. 0,2135 Grm. aus Chlortoluol und Kaliumsulfocarbonat 0,5375 Kohlensäure und 0,120 Wasser.

III. 0,2355 Grm. des rectificirten Benzylsulfhydrats 0,5885 Kohlensäure und 0,1395 Wasser.

IV. 0,190 Grm. derselben Substanz gaben 0,4700 Kohlensäure und 0,112 Wasser.

Berechnet nach der Formel C_7H_8S			Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C	84	67,7	67,5	68,0	67,6	67,5
H	8	6,4	6,7	6,2	6,6	6,5
S	32	25,9	—	—	—	—
	124	100,0.				

Das Benzylsulfhydrat erhitzt sich bedeutend beim Zusammenbringen mit Quecksilberoxyd unter Bildung einer Quecksilber-Verbindung, die aus heifsem absolutem Weingeist,

von welchem sie grofse Mengen zur Lösung bedarf, in langen seideglänzenden Nadeln krstallisirt. — Die Quecksilberbestimmung dieser Verbindung wurde zugleich mit der Verbrennung (mit chromsaurem Blei) ausgeführt, indem ein 4 Zoll langes Ende des Verbrennungsrohres aus dem vorderen Theil des Verbrennungsofens hervorragte, nach beendigter Verbrennung abgeschnitten, zuerst mit dem darin condensirten Quecksilber und darauf nach Entfernung des Quecksilbers gewogen wurde.

I. 0,5495 Grm. lieferten 0,808 Kohlensäure, 0,181 Wasser und 0,268 Quecksilber.

II. 0,333 Grm. aus destillirtem Sulfhydrat lieferten 0,4665 Kohlensäure, 0,1025 Wasser und 0,1505 Quecksilber.

Berechnet nach der Formel C_7H_7HgS			Gefunden	
			I.	II.
C	84	37,6	37,1	38,2
H	7	3,1	3,5	3,4
Hg	100	44,8	45,1	45,2
S	32	14,5	—	—
	223	100,0.		

Eine weingeistige Sublimatlösung bringt in einer gleichen Lösung des Benzylsulfhydrates einen nicht sehr voluminösen, in Weingeist äufserst schwer löslichen Niederschlag hervor, der eine Verbindung von Sublimat mit dem Quecksilber-Mercaptid ist. Die Analyse wurde wie vorhin beschrieben ausgeführt, da aber im abgesprengten Stück des Verbrennungsrohrs hinter dem Quecksilberring sich noch ein Anflug von Sublimat zeigte, so mufste nach der Wägung dieser mit Wasser entfernt und das wieder getrocknete, das metallische Quecksilber noch enthaltende Rohr nochmals gewogen werden; die Gewichtsdifferenz giebt die Menge des Sublimats, die auf Quecksilber berechnet wurde.

0,467 Grm. lieferten 0,390 Grm. Kohlensäure, 0,0845 Wasser und 0,260 Quecksilber.

Berechnet nach der Formel C_7H_7HgS, HgCl			Gefunden
C	84	23,4	22,8
H	7	1,9	2,0
Hg	200	55,8	55,7
Cl	35,5	9,9	—
S	32	9,0	—
	358,5	100,0.	

Nicht zu concentrirte Lösungen von essigsaurem Blei und Benzylsulfhydrat in siedendem Weingeist färben sich beim Vermischen gelb; beim Erkalten krystallisirt das Benzylsulfhydrat-Blei in hellgelben voluminösen Blättchen aus.

0,4045 Grm. gaben 0,2665 schwefelsaures Blei.

Berechnet für die Formel C_7H_7PbS		Gefunden
Pb	45,5	44,9.

Mit anderen Metallsalzen giebt das Benzylsulfhydrat verschieden gefärbte Niederschläge :

Weifser Niederschlag	Silber- und Cadmiumsalze.
Grüner Niederschlag	Nickel- und Kupfersalze.
Brauner Niederschlag	Eisen-, Kobalt-, Platin- und Goldsalze.

Das Benzylsulfhydrat geht äufserst leicht durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft in einen schön krystallinischen Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}S_2$, Benzylbisulfür, über, der weiter unten beschrieben wird.

Metabenzylsulfhydrat, C_7H_8S. — Nach der von Vogt beschriebenen Bereitungsweise für Sulfhydrate erhält man aus dem Sulfotoluolchlorür ein vom eben beschriebenen vollkommen verschiedenes Benzylsulfhydrat, das ich mit Metabenzylsulfhydrat bezeichne.

Toluol wurde mit rauchender Schwefelsäure vermischt, nach 24 Stunden mit Wasser verdünnt, mit Kalkmilch neutralisirt, das Filtrat durch Zusatz der genau hinreichenden Menge Sodalösung von Kalk befreit und die so gewonnene Lösung des Natriumsalzes zur staubigen Trockne gebracht. Das

Natriumsalz wurde mit Phosphorchlorid destillirt, das Destillat durch Erwärmen und Waschen mit Wasser von Phosphoroxychlorid befreit und endlich umkrystallisirt. Das *Sulfotoluolchlorür* krystallisirt aus Aether in grofsen farblosen Prismen, die in Wasser nicht, in Weingeist schwer löslich sind, bei 63 bis 64° C. schmelzen und zum gröfsten Theil unzersetzt destilliren. Wasser zersetzt es bei gewöhnlicher Temperatur kaum, über 100° C. im zugeschmolzenen Rohr in einigen Stunden in Sulfotoluolsäure und Salzsäure.

0,2015 Grm. lieferten 0,3275 Kohlensäure und 0,670 Wasser.

0,197 Grm. lieferten mit Kalk geglüht 0,146 Chlorsilber.

Berechnet nach der Formel $C_7H_7SO_2Cl$			Gefunden
C	84	44,1	44,2
H	7	3,7	3,7
S	32	16,8	—
O	32	16,8	—
Cl	35,5	18,6	18,3
	190,5	100,0.	

Dieses Sulfotoluolchlorür wurde mit überschüssigem Zink in einen Kolben gebracht und eine noch heifse Mischung von Wasser und Schwefelsäure zugesetzt. Die Reaction war sehr heftig und mit den Wasserdämpfen verflüchtigte sich das Metabenzylsulfhydrat, welches sich in dem vorgelegten Kühlapparat condensirte; bei nachherigem Erhitzen gingen nur noch geringe Mengen über.

Der Rückstand enthielt noch einen viel schwerer flüchtigen Körper, $C_{14}H_{14}S_2$, der jedoch von dem vom Benzylsulfhydrat sich ableitendem Benzylbisulfür verschieden ist und weiter unten als Metabenzylbisulfür beschrieben wird.

Das *Metabenzylsulfhydrat* krystallisirt aus Aether in grofsen weifsen Blättern, die sich fettig anfühlen lassen und einen eigenthümlichen starken Geruch, sehr verschieden von dem

des anderen Sulfhydrates, besitzen. In Aether ist es leicht, in Alkohol schwerer, in Wasser nicht löslich; seine Krystallisationsfähigkeit ist ausgezeichnet; schon aus sehr geringen Mengen der Lösung setzt es sich in schönen Krystallen ab. Es schmilzt bei 42,5°, verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen und destillirt auch für sich unzersetzt.

I. 0,221 Grm. lieferten 0,5505 Kohlensäure und 0,1335 Wasser.

II. 0,141 Grm. lieferten 0,315 Kohlensäure und 0,070 Wasser.

Berechnet nach der Formel C_7H_8S			Gefunden I.	Gefunden II.
C	84	67,7	67,9	68,0
H	8	6,4	6,7	6,8
S	32	25,9	—	—
	124	100,0.		

Die weingeistige Lösung erwärmt sich beim Zusammenbringen mit Quecksilberoxyd und dieses wird in das Mercaptid verwandelt, das sich aus der Lösung in einer grofsen Menge heifsen Weingeists in weifsen Blättern von prächtigem Atlasglanz abscheidet.

0,361 Grm. lieferten 0,4885 Kohlensäure, 0,0985 Wasser und 0,1625 Quecksilber.

Berechnet nach der Formel C_7H_7HgS			Gefunden
C	84	37,6	36,9
H	7	3,1	3,0
Hg	100	44,8	45,1
S	32	14,5	—
	223	100,0.	

Beim Vermischen der heifsen weingeistigen Lösung des Metabenzylsulfhydrats mit einer weingeistigen Sublimatlösung krystallisirt sofort die Verbindung C_7H_7HgS, HgCl in seideglänzenden Blättchen heraus.

0,540 Grm. lieferten 0,459 Kohlensäure, 0,098 Wasser und 0,2965 Quecksilber.

Berechnet nach der Formel $C_7H_7HgS, HgCl$			Gefunden
C	84	23,4	23,2
H	7	1,9	2,0
Hg	200	55,8	54,9
S	32	9,0	—
Cl	35,5	9,9	—
	358,5	100,0.	

Bleisalze fällen aus einer weingeistigen Lösung des Metabenzylsulfhydrats das Bleimetabenzylsulfhydrat in prachtvoll orangegelben Flocken; diese Reaction ist so scharf, dafs die geringsten Spuren dadurch nachzuweisen sind.

0,428 Grm. lieferten 0,2855 schwefelsaures Blei.

Berechnet nach der Formel C_7H_7PbS		Gefunden
Pb	45,5	45,5.

Quecksilber- wie Blei-Verbindungen zersetzen sich am Licht. Die Metallverbindungen des Metabenzylsulfhydrats zeichnen sich im Allgemeinen durch eine gröfsere Lebhaftigkeit der Färbung vor denen des Benzylsulfhydrats aus.

Salpetersaures Silber gab einen zeisiggrünen Niederschlag, der ziemlich beständig im zerstreuten Licht war; Platinchlorid schön orangefarbene, Goldchlorid hellgrüne, Nickel- und Kupfersalze grüne, Kobaltchlorid violette Fällungen.

Eine sehr characteristische Reaction zur Erkennung des Metabenzylsulfhydrats bietet sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Mit dieser Säure erwärmt löst sich das Metabenzylsulfhydrat unter prachtvoll blauer, höchst intensiver Farbe und Entwickelung von schwefliger Säure; Wasser fällt aus der blauen Lösung einen schwach rothgefärbten harzigen Körper, der in Schwefelsäure mit derselben intensiven blauen Farbe löslich ist. Benzylsulfhydrat zeigt diese Reaction nicht.

Bei langsamem Verdunsten einer Lösung von Metabenzylsulfhydrat in weingeistigem Ammoniak krystallisirt Metabenzylbisulfür heraus.

Verhalten des Benzylsulfhydrats gegen Salpetersäure. — Salpetersäure wirkt sehr energisch auf Benzylsulfhydrat ein, unter Bildung von Schwefelsäure, Bittermandelöl, Benzoësäure und geringer Mengen anderer Producte. Die Salpetersäure von 1,4 wurde in eine Kältemischung gestellt und das gleichfalls abgekühlte Benzylsulfhydrat allmälig zugesetzt; jeder Tropfen rief eine äufserst heftige Reaction unter Entwickelung rother Dämpfe hervor. Auch bei Anwendung von Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht beobachtete ich unter denselben Verhältnissen heftige Reaction. Nach Zusatz von Wasser wurde das aufschwimmende Oel, in dem sich schon Krystallblätter zeigten, abgehoben; es trat an Sodalösung Benzoësäure ab.

0,2065 Grm. der mit Salzsäure wieder gefällten Benzoësäure lieferten 0,5195 Kohlensäure und 0,100 Wasser.

Berechnet für $C_7H_6O_2$		Gefunden
C	68,8	68,6
H	4,9	5,3
O	26,3	—
	100,0.	

Es blieb zurück ein Oel, das nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium zwischen 170 und 180° C. überdestillirte. Es roch stark nach bitteren Mandeln, verwandelte sich beim Stehen an der Luft in Benzoësäure, vereinigte sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu einer krystallisirenden Verbindung, kurz besafs die das Bittermandelöl characterisirenden Eigenschaften.

Die von dem Bittermandelöl und der Benzoësäure getrennte salpetersaure Lösung enthielt reichliche Mengen Schwefelsäure und hinterliefs beim Verdunsten eine gelbe, in

Wasser lösliche Säure. Das Baryum- und Calciumsalz derselben bestand aus gelben Krystallen, die sich leicht in Wasser, schwer in Weingeist lösten; das Bleisalz war ein citronengelber Niederschlag (der 67,9 pC. Blei enthielt). Die Säure ist eine Nitrosäure, was aus der Eigenschaft der Salze, beim Erhitzen mit Heftigkeit zu verpuffen, hervorgeht; zur vollständigen Analyse erhielt ich jedoch nicht genug Material.

Verhalten des Metabenzylsulfhydrats gegen Salpetersäure. — Metabenzylsulfhydrat verhält sich bei der Oxydation mit Salpetersäure ganz verschieden von der isomeren Modification, dem Benzylsulfhydrat.

Beim Eintragen in kalte Salpetersäure von 1,3 specifischem Gewicht tritt nach kurzer Zeit eine lebhafte Reaction unter Entwickelung rother Dämpfe ein, das Sulfhydrat schmilzt und verwandelt sich theilweise in eine beim Erkalten krystallinisch erstarrende Verbindung, während Nitrosulfotoluolsäure und geringe Mengen Schwefelsäure in Lösung bleiben.

Die krystallinische Verbindung wurde mit Wasser gewaschen und in heifsem Alkohol gelöst, woraus sie in grofsen durchsichtigen Prismen anschiefst, die sich leicht in Aether und Benzol lösen, in Kalilauge auch in der Wärme unlöslich sind, bei 74° C. schmelzen und bei derselben Temperatur wieder erstarren, beim Erhitzen auf dem Platinblech mit lebhaft sprühender, stark rufsender und leuchtender Flamme verbrennen, beim Erhitzen in einem Röhrchen sich unter Bildung übelriechender Dämpfe zersetzen. Die weingeistige Lösung giebt mit Sublimat keinen Niederschlag.

0,2005 Grm. lieferten 0,442 Kohlensäure und 0,0935 Wasser.

0,2115 Grm. mit Soda und Salpeter geglüht gaben 0,3485 schwefelsaures Baryum.

Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{14}O_2S_2$			Gefunden
C	168	60,4	60,1
H	14	5,0	5,1
S	64	23,0	22,7
O	32	11,6	—
	278	100,0.	

Die von voriger Verbindung abfiltrirte salpetersaure Lösung wurde im Wasserbade und im Vacuum über Kalihydrat verdunstet; es blieben zerfliefsliche Krystalle der Nitrosulfotoluolsäure zurück, die mit kohlensaurem Baryum in das Baryumsalz verwandelt wurden.

Das nitrosulfotoluolsaure Baryum krystallisirt aus der heifsen wässerigen Lösung beim Erkalten in farblosen durchsichtigen vierseitigen Tafeln, löst sich leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser, nicht in Weingeist, zersetzt sich beim Erhitzen auf dem Platinblech mit Heftigkeit, dabei schwer verbrennliche Kohle hinterlassend.

0,5995 Grm. verloren bei 110° getrocknet 0,035 Wasser.

0,279 Grm. bei 110° getrocknet lieferten 0,3075 Kohlensäure und 0,068 Wasser.

0,2725 Grm. gaben 0,1125 schwefelsaures Baryum.

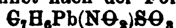
Berechnet nach der Formel $C_7H_6Ba(NO_2)SO_3$			Gefunden
C	84	29,6	30,0
H	6	2,1	2,3
Ba	68	23,9	24,3
N	14	4,9	—
S	32	11,2	—
O	80	28,3	—
	284	100,0.	

	berechnet	gefunden
$C_7H_6Ba(NO_2)SO_3 + H_2O$	5,9	5,8 H_2O.

Das *nitrosulfotoluolsaure Blei* besteht aus durchsichtigen, sehr voluminösen Krystallblättchen, die ziemlich löslich in kaltem, sehr leicht löslich in heifsem Wasser sind.

0,314 Grm. verloren bei 110° 0,0335 Wasser.

0,2635 Grm. bei 110° getrocknet lieferten 0,260 Kohlensäure und 0,0525 Wasser.

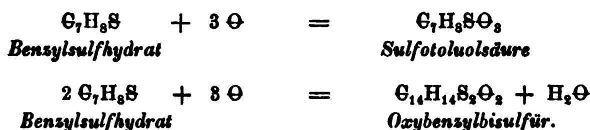


Berechnet nach der Formel $C_7H_6Pb(NO_2)SO_3$			Gefunden
C	84	26,3	26,9
H	6	1,8	2,1
Pb	103	32,3	—
S	32	10,0	—
N	14	4,4	—
O	80	25,2	—
	319	100,0.	

	berechnet	gefunden
$C_7H_6Pb(NO_2)SO_3 + 2\,H_2O$	10,2	10,7 H_2O.

Aus der Mutterlauge des nitrosulfotoluolsauren Baryums wurde beim Verdunsten noch ein leicht lösliches Baryumsalz gewonnen, das ohne Zweifel sulfotoluolsaures Baryum war, dem es im Aeufseren vollkommen glich.

Die Bildung der beiden aus dem Metabenzylsulfhydrat mit Salpetersäure entstehenden Verbindungen erfolgt nach den Gleichungen :



$$\underset{\textit{Benzylsulfhydrat}}{C_7H_8S} + 3\,O = \underset{\textit{Sulfotoluolsäure}}{C_7H_8SO_3}$$

$$\underset{\textit{Benzylsulfhydrat}}{2\,C_7H_8S} + 3\,O = \underset{\textit{Oxybenzylbisulfür.}}{C_{14}H_{14}S_2O_2} + H_2O$$

Der Körper $C_{14}H_{14}S_2O_2$ unterscheidet sich von dem Benzylbisulfür durch einen Mehrgehalt von zwei Atomen Sauerstoff; ich bezeichne ihn mit *Oxybenzylbisulfür.* Benzylbisulfür habe ich durch Behandlung des Benzylsulfhydrats mit Salpetersäure nicht erhalten, zweifle aber nicht, dafs dasselbe durch richtige Mäfsigung der Reaction darzustellen ist. Wir hätten demnach eine Reihe mit zunehmendem Sauerstoffgehalt, in der das Benzylsulfhydrat das Anfangs-, die Sulfotoluolsäure das Endglied bildet.

2 Mol.	*Benzylsulfhydrat*	$C_{14}H_{16}S_2$
	Benzylbisulfür	$C_{14}H_{14}S_2$
	Oxybenzylbisulfür	$C_{14}H_{14}S_2O_2$
2 Mol.	*toluolschweflige Säure*	$C_{14}H_{16}S_2O_4$
2 Mol.	*Sulfotoluolsäure*	$C_{14}H_{16}S_2O_6$.

Die bei der Oxydation des Metabenzylsulfhydrats in geringer Menge auftretende Schwefelsäure deutet auf eine andere Zersetzung hin, bei welcher ein schwefelfreier oder doch schwefelärmerer Körper entstehen mufs; die Menge desselben ist jedoch nur eine geringe und das mir zu Gebote stehende Material reichte zu einer Untersuchung desselben nicht aus.

Benzylbisulfür, $C_{14}H_{14}S_2$. — Benzylsulfhydrat zeigt ein grofses Streben, sich durch den Sauerstoff der Luft zu Benzylbisulfür zu oxydiren. In sehr kurzer Zeit geschieht diese Umwandlung vollständig, wenn man eine mit Ammoniak versetzte Lösung des Benzylsulfhydrats verdunsten läfst. Nothwendig ist jedoch die Gegenwart des Ammoniaks nicht, einige Tropfen Benzylsulfhydrat in einem flachen Schälchen wurden im Sonnenlicht in wenigen Stunden zum grofsen Theil in Bisulfür verwandelt *).

Das *Benzylbisulfür* ist ein weifser, in schön glänzenden Blättchen krystallisirender Körper, der bei 66 bis 67° C. schmilzt und bei wenig niederer Temperatur erstarrt; es löst sich leicht in Aether und siedendem Weingeist, schwer in kaltem Weingeist; es ist unlöslich in Wasser. Das Ben-

*) Die unter Umständen so schnell erfolgende Bildung von Bisulfür aus dem Sulfhydrat veranlafste mich, einige Zeit das rohe Sulfhydrat für eine besondere, nicht unzersetzt flüchtige Modification zu halten, die bei der Destillation ein unzersetzt siedendes Benzylsulfhydrat und andere Producte gebe, die sich jedoch später als (weiter unten beschriebene) Zersetzungsproducte des Bisulfürs erwiesen.

zylbisulfür ist nicht unzersetzt flüchtig; es finden sich unter seinen Zersetzungsproducten mehrere schön krystallinische Körper. Durch eine Wasserstoffentwickelung wird das Benzylbisulfür schnell in das Benzylsulfhydrat, kenntlich an seinem penetranten Geruche, übergeführt.

Ein dem eben beschriebenen Körper vollkommen identisches Benzylbisulfür erhielt ich durch Einwirkung von Zweifach-Schwefelkalium K_2S_2 auf Chlortoluol; war die Lösung des Zweifach-Schwefelkaliums in Weingeist (gewonnen durch Auflösen einer berechneten Menge Schwefel in Einfach-Schwefelkalium) ziemlich concentrirt, so war die eintretende Reaction äufserst stürmisch. Um vom Chlorkalium zu trennen wurde Wasser nach Beendigung der Reaction hinzugefügt; das Benzylbisulfür schied sich in Form von Oeltropfen ab, die bald krystallinisch erstarrten und leicht durch Umkrystallisiren aus Aether oder Weingeist vollkommen rein zu erhalten waren.

I. 0,210 Grm. des aus Chlortoluol und Zweifach-Schwefelkalium erhaltenen Benzylbisulfürs gaben 0,5275 Kohlensäure und 0,1115 Wasser.

II. 0,2165 Grm. des durch Oxydation aus Benzylsulfhydrat entstandenen Benzylbisulfürs gaben 0,5445 Kohlensäure und 0,112 Wasser.

0,2425 Grm. derselben Substanz mit Soda und Salpeter geglüht gaben 0,447 schwefelsaures Baryum.

Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{14}S_2$			Gefunden	
			I.	II.
C	168	68,3	68,4	68,6
H	14	5,7	5,8	5,7
S	64	26,0	—	25,4
	246	100,0		99,7.

Das Benzylbisulfür giebt mit Metallsalzen keine Niederschläge.

Metabenzylbisulfür, $C_{14}H_{14}S_2$. — Das vom Metabenzylsulfhydrat sich ableitende Metabenzylbisulfür ist vom Benzyl-

bisulfür verschieden. Bei der Darstellung des Metabenzylsulfhydrats aus Sulfotoluolchlorür bleibt im Rückstande von der Destillation eine nicht unbedeutende Menge des sehr schwer mit Wasserdämpfen flüchtigen Metabenzylbisulfürs, welches das Zink umlagert und eine weitere Reduction unmöglich macht; zur unten angeführten Analyse diente ein auf solche Weise gewonnenes, aus Alkohol mehrmals umkrystallisirtes Schwefelbenzyl.

0,200 Grm. gaben 0,503 Kohlensäure und 0,1065 Wasser.

Berechnet nach der Formel $Є_{14}H_{14}S_2$			Gefunden
Є	168	68,3	68,5
H	14	5,7	5,2
S	64	26,0	—
	246	100,0.	

Ganz derselbe Körper bildet sich beim Verdunsten einer Lösung von Metabenzylsulfhydrat in weingeistigem Ammoniak. Schmelzpunkt und Eigenschaften stimmten so mit dem auf oben beschriebene Weise erhaltenen Körper überein, dafs eine Analyse nicht erforderlich war.

Das Metabenzylbisulfür krystallisirt in grofsen Nadeln oder Blättern; es schmilzt bei 41° C. und erstarrt erst nach längerer Zeit wieder; es ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, namentlich in heifsem, aus dem es sich beim Erkalten immer in Oeltropfen abscheidet, die nach einiger Zeit krystallisiren, fast in jedem Verhältnisse löslich in Aether. Durch eine Wasserstoffentwickelung wird das Metabenzylbisulfür schnell in Metabenzylsulfhydrat übergeführt, kenntlich sowohl an seinem eigenthümlichen Geruch, als auch an der characteristisch orangenen Bleireaction.

Benzylsulfür $\left.\begin{matrix}Є_7H_7\\Є_7H_7\end{matrix}\right\}S$. — Das Benzylsulfür wird dargestellt aus Chlortoluol und Einfach-Schwefelkalium.

Eine weingeistige Lösung von Einfach-Schwefelkalium erhitzt sich mit Chlortoluol zum Sieden; es wurde wie immer mit Wasser verdünnt; das Benzylsulfür schied sich ölig ab, erstarrte aber in ganz kurzer Zeit.

Das Benzylsulfür krystallisirt beim langsamen Verdunsten seiner Lösungen in zolllangen weifsen Nadeln, beim schnellen Erkalten von gesättigten Lösungen in blendend weifsen glänzenden Blättern, die in Alkohol und Aether löslich, unlöslich in Wasser sind. Der Schmelzpunkt des Benzylsulfürs liegt bei 49° C.

Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt es unter Ausstofsung übelriechender Dämpfe und verbrennt mit lebhaft sprühender Flamme.

0,2495 Grm. gaben 0,725 Kohlensäure und 0,1505 Wasser.

0,246 Grm. gaben 0,272 schwefelsaures Baryum.

Berechnet für die Formel $\Theta_{14}H_{14}S$			Gefunden
Θ	168	78,6	79,2
H	14	6,5	6,7
S	32	14,9	15,2
	214	100,0.	

Das Benzylsulfür ist nicht unzersetzt flüchtig; seine Destillationsproducte sind dieselben wie die des Benzylbisulfürs und werden mit diesen gemeinschaftlich beschrieben.

Mit Metallsalzen giebt das Benzylsulfür keine Niederschläge.

Verhalten des Benzylsulfürs gegen Salpetersäure. — Concentrirte Salpetersäure greift das Benzylsulfür mit der gröfsten Heftigkeit an, so dafs eine Mäfsigung der Reaction unmöglich ist; wendet man jedoch abgekühlte Säure von 1,3 specifischem Gewicht an, so ist der Verlauf ein ruhigerer. Das in kleinen Portionen in die kalt gehaltene Säure getragene Benzylsulfür wird in ein Oel verwandelt, das in Wasser

gegossen krystallinisch erstarrt; zur Entfernung von Salpetersäure und Benzoësäure, die jedoch bei vorsichtiger Leitung der Oxydation nur in Spuren auftritt, wurde mit Sodalösung gewaschen und umkrystallisirt.

Der Körper besitzt die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}SO$, enthält also ein Atom Sauerstoff mehr als das Benzylsulfür; ich bezeichne ihn mit Oxybenzylsulfür.

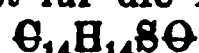
Das *Oxybenzylsulfür* bildet atlasglänzende weifse Blätter, die fast vollkommen unlöslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, sehr löslich in Aether und Weingeist sind. Dasselbe läfst sich sowohl aus Alkohol wie auch aus Wasser umkrystallisiren, schmilzt bei 130° C. und erstarrt bei derselben Temperatur, und schmilzt unter siedendem Wasser, bevor es sich löst.

Auf dem Platinblech erhitzt zersetzt sich das Oxybenzylsulfür unter Entwickelung höchst übelriechender stechender Dämpfe.

Zur Analyse I wurde eine aus Weingeist, zu II eine aus Wasser umkrystallisirte Substanz verwandt.

I. 0,1945 Grm. gaben 0,5215 Kohlensäure und 0,108 Wasser.
0,246 Grm. gaben 0,2525 schwefelsaures Baryum.

II. 0,2475 Grm. lieferten 0,5835 Kohlensäure und 0,124 Wasser.



	Berechnet für die Formel $C_{14}H_{14}SO$		Gefunden	
			I.	II.
C	168	73,0	73,1	73,1
H	14	6,1	6,1	6,3
S	32	13,9	14,2	—
O	16	7,0	—	—
	230	100,0.		

Kocht man Oxybenzylsulfür mit Salpetersäure von 1,3 specifischem Gewicht, oder läfst man concentrirtere Säure auf Benzylsulfür einwirken, so geht die Oxydation weiter, es findet eine fast vollständige Lösung statt. Wasser fällt

weifse Schuppen, die im Aussehen, ihren Löslichkeitsverhältnissen, in dem eigenthümlich stechenden Geruch, den sie beim Sublimiren entwickeln, der Benzoësäure gleichen. Sie wurden in Soda aufgenommen, mit Salzsäure ausgefällt und aus Wasser umkrystallisirt. Die vollkommen weifs aussehende Substanz hatte übrigens auch nach nochmaligem Umkrystallisiren keinen constanten Schmelzpunkt (122 bis 126°); der Analyse nach war sie Benzoësäure, verunreinigt durch etwas Nitrobenzoësäure. Gefunden wurden 67,1 pC. Kohlenstoff und 4,7 pC. Wasserstoff, nach dem Umkrystallisiren 67,7 pC. Kohlenstoff und 4,9 pC. Wasserstoff, während für Benzoësäure 68,8 pC. Kohlenstoff und 4,9 pC. Wasserstoff berechnet werden.

Die saure Mutterlauge von der Benzoësäure wurde wiederholt mit Wasser zur Verjagung der Säure zur Trockne verdampft, sie enthielt neben grofsen Mengen Schwefelsäure eine geringe Menge einer gelb gefärbten Säure. Zur Trennung von der Schwefelsäure wurde mit kohlensaurem Baryum neutralisirt und ein in gelben Blättern krystallisirendes Salz erhalten. Auf dem Platinblech erhitzt schmolz und verpuffte das Baryumsalz lebhaft, es enthielt 25,9 pC. Baryum und 11,8 pC. Krystallwasser; zur weiteren Untersuchung wurde leider nicht genug erhalten.

Zersetzung des Benzylsulfürs und Benzylbisulfürs durch Destillation. — Benzylsulfür nnd Benzylbisulfür geben beim Destilliren dieselben Zersetzungsproducte.

Unterwirft man den einen oder anderen dieser Körper der Destillation, so steigt die Temperatur schnell auf 200° C., es geht unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwickelung eine stark riechende Flüssigkeit über; die Temperatur steigt dann auf 240 bis 250° C., während ein in der Vorlage schnell krystallinisch erstarrender Körper destillirt; durch eine weitere Steigerung der Hitze gelingt es, noch andere schwerer

flüchtige Krystalle in den Retortenhals zu treiben. Endlich wird durch einen Luftstrom und Anwendung von noch gröfserer Hitze ein dritter krystallinischer Körper, der in langen Nadeln in den Retortenhals sublimirt, verflüchtigt; im Rückstande bleibt eine verhältnifsmäfsig nicht sehr grofse Menge von poröser Kohle.

Die zuerst übergegangene Flüssigkeit wurde, nachdem durch Schütteln mit Kali der Schwefelwasserstoff entfernt war, rectificirt; sie trennte sich leicht in einen constant bei 112° C. und einen bei 190 bis 195° C. siedenden Theil. Letzterer besafs den höchst unangenehmen Geruch des Benzylsulfhydrats, der auch dem Product von 112° C. höchst hartnäckig anhaftete und nur durch Rectification über Quecksilberoxyd zu entfernen war. Es war auf solche Weise behandelt Toluol mit allen seinen Eigenschaften, Geruch, Siedepunkt u. s. w.

0,2515 Grm. lieferten 0,842 Kohlensäure und 0,1875 Wasser.

Berechnet für die Formel C_7H_8			Gefunden
C	84	91,4	91,3
H	8	8,6	8,8
	92	100,0.	

Die bei 190 bis 195° C. siedende Flüssigkeit war Benzylsulfhydrat; sie erwärmte sich lebhaft mit Quecksilberoxyd und bildete das aus Weingeist in langen Nadeln krystallisirende Benzylsulfhydrat-Quecksilber, gab mit Blei die characteristische gelbe Verbindung und ging an der Luft in das Benzylbisulfür über.

Die zwischen 240 und 250° C. übergegangenen Krystalle wurden wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt; es hafteten ihnen hartnäckig kleine Mengen eines kohlenstoffärmeren Körpers $C_{14}H_{10}S$ an, die den Kohlenstoffgehalt erniedrigten und mich anfangs glauben machten, ich habe mit einem

$\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix}\right\}$ zusammengesetzten (Cannizzaro's und Rossi's Benzyl, das sie aus Chlorbenzyl $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\Cl\end{matrix}\right\}$ und Natrium erhielten) isomeren Körper zu thun. Die Krystalle sind nicht wie Benzyl $C_{14}H_{14}$, sondern C_7H_6 zusammengesetzt, ich bezeichne sie (als Toluol $C_7H_8 - 2$ H) mit *Toluylen.*

Das Toluylen krystallisirt aus Weingeist in prachtvollen, oft fast zollgrofsen rhombischen Tafeln von grofser Durchsichtigkeit; gern reihen sich mehrere solcher Tafeln, namentlich wenn sie bei schnellerem Erkalten einer weingeistigen Lösung sich in kleinerer Gestalt abscheiden, an einander und bilden scheinbar lange Nadeln mit gezackten Rändern. Das Toluylen löst sich leicht in Aether und Benzol, schwer in kaltem, in grofsen Mengen in heifsem Weingeist und ist unlöslich in Wasser. Sein Schmelzpunkt und Erstarrpunkt liegt bei 120° C.

I. 0,2075 Grm. aus Benzylsulfür gewonnener Substanz gaben 0,712 Kohlensäure und 0,129 Wasser.

II. 0,2085 Grm. aus Benzylbisulfür gewonnen gaben 0,696 Kohlensäure und 0,125 Wasser.

III. 0,208 Grm. gleichfalls aus Benzylbisulfür gaben 0,713 Kohlensäure und 0,125 Wasser.

Berechnet nach der Formel C_7H_6			Gefunden		
			I.	II.	III.
C	84	93,3	93,5	93,3	93,5
H	6	6,7	6,9	6,8	6,7
	90	100,0	100,4	100,1	100,2.

Das Toluylen giebt wohl krystallinische Brom- und Nitroverbindungen, mit deren Untersuchung ich zur Zeit beschäftigt bin.

Der viel schwerer flüchtige Theil enthält, wie schon oben erwähnt, noch zwei krystallinische Substanzen; die Zusammensetzung des zuerst übergehenden Körpers entspricht der Formel $C_{14}H_{10}S$; sie läfst sich vielleicht ausdrücken durch

die typische Formel $\left.\begin{matrix}C_7H_5'\\C_7H_5'\end{matrix}\right\}S$, als das Sulfür des einatomigen Radicals C_7H_5. Ich bezeichne diese Verbindung, die dem Allyl der fetten Gruppe entsprechen würde, mit Tolallylsulfür; die erst in viel höherer Temperatur übergehenden langen Nadeln sind $C_{26}H_{18}S$ zusammengesetzt.

Beide Körper sind schwer von einander zu trennen; es gelingt die Trennung nur durch sehr oft wiederholte partielle Krystallisation aus Weingeist, in dem das Tolallylsulfür etwas leichter als der Körper $C_{26}H_{18}S$ löslich ist.

Das *Tolallylsulfür* bildet aus Weingeist krystallisirt ein weifses Krystallpulver, das zu seiner Lösung grofser Mengen Weingeist (zu 2 Grm. ungefähr ein Liter) bedarf, in Aether und Benzol jedoch sich leichter löst; es schmilzt bei 143 bis 145° C.

I. 0,233 Grm. aus Benzylsulfür gaben 0,6855 Kohlensäure und 0,101 Wasser.

II. 0,3515 Grm. aus Benzylbisulfür gaben 1,021 Kohlensäure und 0,149 Wasser.

III. 0,2435 Grm. gleichfalls aus Benzylbisulfür gaben 0,712 Kohlensäure und 0,1035 Wasser.

0,302 Grm. derselben Substanz mit Soda und Salpeter geglüht gaben 0,3265 schwefelsaures Baryum.

Berechnet für die Formel $C_{14}H_{10}S$			Gefunden		
			I.	II.	III.
C	168	80,0	80,2	79,3	79,8
H	10	4,8	4,8	4,7	4,9
S	32	15,2	—	—	14,8
	210				99,5.

Das Tolallylsulfür giebt mit Brom und Salpetersäure Substitutionsproducte.

Der Körper $C_{26}H_{18}S$ endlich krystallisirt aus Weingeist in feinen langen Nadeln von blendender Weifse, die sich äufserst schwer, selbst in siedendem absolutem Alkohol, leichter in Aether und Benzol, fast gar nicht in kaltem Al-

kohol, gar nicht in Wasser lösen; er schmilzt bei 180° C. und sublimirt sehr schön in langen Nadeln oder sehr zarten leichten Blättchen.

I. 0,2425 Grm. aus Benzylbisulfür gaben 0,766 Kohlensäure und 0,116 Wasser.

II. 0,2075 Grm. aus Benzylsulfür gaben 0,6535 Kohlensäure und 0,098 Wasser.

0,2355 Grm. derselben Substanz mit Soda und Salpeter geglüht gaben 0,152 schwefelsaures Baryum *).



Berechnet nach der Formel $C_{26}H_{18}S$			Gefunden I.	Gefunden II.
C	312	86,2	86,1	85,9
H	18	5,0	5,3	5,2
S	32	8,8	—	8,8
	362	100,0		99,9.

Salpetersäure und Brom zeigen eine energische Einwirkung auf den Körper $C_{26}H_{18}S$.

Auch die Untersuchung dieser letzten Verbindungen $C_{14}H_{10}S$ und $C_{26}H_{18}S$ denke ich in nächster Zeit ausführen zu können.

Greifswald, den 17. Mai 1865.

*) Schwefelbestimmungen nach Carius, durch Einschliefsen der Substanz mit Salpetersäure, waren an den beschriebenen Körpern nicht auszuführen, da dieselben Nitroverbindungen bildeten, die durch Erhitzen mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht selbst auf 180°C. während längerer Zeit ihren Schwefelgehalt als Schwefelsäure nur zum Theil abgaben.

Ueber die Bestimmung des Indigotins, oder des blauen Farbestoffs im Indigo;

von *Clemens Ullgren.*

(Aus „Oefversigt of kongl. Vetskaps Akademiens Förhandlingar“ vom Verf. mitgetheilt.)

Als ich vor einigen Jahren veranlafst wurde, den Gehalt an Indigotin in einer gewissen Art Indigo festzustellen, bediente ich mich bei dieser Gelegenheit sowohl der sogenannten Reductionsmethode, als auch solcher Methoden, welche bezwecken, mittelst oxydirender Stoffe das Indigotin dermafsen zu verwandeln, dafs seine blaue Farbe verschwindet und *nicht wieder hergestellt werden kann.* Dabei erwies sich jedoch, dafs die Resultate ersterwähnter Methode, verglichen mit denen der letzteren oder der sogenannten Titrirungsmethoden, stets sehr von einander abwichen. Berzelius hat allerdings bei Beschreibung seiner Methode *), vermittelst des Chlors den blauen Farbestoff zu bestimmen, geäufsert, dafs man auf diese Weise, in Folge der Einwirkung des Chlors auch auf die übrigen organischen Stoffe, die sich nebst dem Indigotin im Indigo befinden, eine etwas gröfsere Menge des letzteren erhält, als in Wirklichkeit darin enthalten ist; er war jedoch der Ansicht, dafs der Fehler nicht von Bedeutung sein könne, und eben dasselbe ist auch von denen angenommen worden, die späterhin Methoden veröffentlicht haben, wie man mittelst Titrirung die Menge des Farbestoffs bestimmen könne. Bei meinen Versuchen fand ich indefs, wie schon erwähnt worden, dafs der betreffende Fehler keineswegs unbedeutend und aufserdem noch verschieden ist je nach Verhältnifs der Verdünnung

---

*) Berzelius, Lehrbuch der Chemie, Bd. VII, dritte Aufl., S. 242.

sowohl der Indigoauflösung, als der Titrirungsflüssigkeit, so dafs ich in derselben Indigosorte, durch Titrirung mit z. B. übermangansaurem Kali, von 34 bis 80 pC. mehr Indigotin fand, als ich durch Reduction gefunden hatte. Da nun viele Millionen Pfund jährlich verbraucht werden (laut einer Angabe von Girardin wurden von den verschiedenen Zubereitungsplätzen innerhalb eines Jahres nahe an 10 Millionen Pfund verabfolgt) und der Gehalt an Farbestoff in den verschiedenen Indigosorten bedeutend von einander abweichen kann, ohne dafs dessen Aussehen einen so grofsen Unterschied vermuthen läfst, mufs es demnach für wichtig angesehen werden, eine leicht ausführbare und zugleich einigermafsen sichere Methode zu erhalten, wodurch man die wirkliche Menge des Farbestoffs bestimmen könne, und ich entschlofs mich daher, eine solche ausfindig zu machen. Einige dieser, durch Dienstpflichten oft unterbrochenen, Versuche sind es, die ich hier, um sie kürzer gefafst mittheilen zu können, im Allgemeinen in der Form von Antworten auf gegebene Fragen darlegen werde.

1) *Erhält man dasselbe Resultat, wenn die Reduction des Indigotins mittelst einer Auflösung von Traubenzucker in Alkohol nebst Natronhydrat (Fritzsche's Methode), oder mit einer Auflösung in Wasser von* $\dot{\mathrm{Fe}}\ddot{\mathrm{S}}\dot{\mathrm{H}}^7$ *und Natronhydrat bewerkstelligt wird?*

a) 0,56 Grm. bei 110° getrockneten bengalischen Indigos Nr. 1 wurden mit einer Auflösung von 3 Grm. $\dot{\mathrm{Na}}\dot{\mathrm{H}}$ in 10 CC. Wasser nebst so viel einer gesättigten Auflösung von Traubenzucker in 76 procenthaltigem Alkohol digerirt, dafs das Ganze 100 CC. ausmachte. Davon ergaben 50 CC. 0,172 Grm. Indigotin, getrocknet bei 100°; demnach fand man in 100 CC. 0,344 Grm. = 61,43 pC.

b) 0,35 Grm. von derselben Indigosorte, getrocknet bei 110°, wurden mit einer Auflösung von 3 Grm. $\dot{\mathrm{Na}}\dot{\mathrm{H}}$ nebst 1 Grm. $\dot{\mathrm{Fe}}\ddot{\mathrm{S}}\dot{\mathrm{H}}$ in so viel Wasser digerirt, dafs das Ganze 100 CC. ausmachte. Davon ergaben 50 CC. 0,1085 Grm. bei 110°

getrocknetes Indigotin; demnach betrug der ganze Indigotingehalt 0,217 Grm. oder 62 pC. *).

Auf beide Arten erhielt man also beinahe dasselbe Quantum Indigotin.

Die Filtra, sowohl bei diesen, als bei den unten beschriebenen Reductionsversuchen, wurden vor dem Trocknen und Wägen zwischen Uhrgläsern mit einer Auflösung in 100 CC. Wasser von doppelt so viel Natronhydrat, als man nachher zur Reduction anwandte, gewaschen, um dadurch alles aus dem Papier zu entfernen, was mit einer solchen Natronauflösung daraus entfernt werden konnte. Bei besonders angestellten Versuchen betrug der Unterschied des Filtrumgewichts vor und nach der Waschung mit der Natronauflösung gleichwohl nicht mehr als 3 bis 5 Milligrm. für Filtra mit einem Gewicht von 3 bis 4 Decigrm.

Der Apparat, den ich bei den Reductionsversuchen anwandte, war so beschaffen, wie Figur 1 auf Tafel I ihn darstellt. Er besteht aus einem an dem einen Ende zugeblasenen Rohr *A*, 3 Centimeter im Diameter und 24 Centimeter lang; die obere Oeffnung desselben wird mit einem Stöpsel aus Caoutchouc, *B*, verschlossen; durch denselben kann luftdicht das schmälere Rohr *C* auf- und abgeschoben werden, dessen unteres Ende zugeblasen, jedoch gleich über demselben mit einer kleinen Oeffnung *a* versehen ist. Wenn dieses Rohr so hoch hinaufgeschoben wird, dafs die Oeffnung desselben *a* etwas oberwärts im Kanal des Caoutchoucstöpsels zu liegen kommt und hier dicht von den Wänden des Kanals umschlossen wird, dann ist der ganze Apparat vollkommen

*) Bei zwei Versuchen, in denen Kalk angewandt wurde, erhielt man nur 53 und 57 pC. Indigotin. Da die schwerere Löslichkeit bei der neugebildeten Kalkvereinigung zu einem unsicheren Resultat beitragen kann, habe ich bei den Reductionsversuchen Natron anstatt Kalk angewandt.

von der äufseren Luft abgesperrt. Dieses Rohr kann schwerlich durch ein anderes ersetzt werden, das auch nach Innen offen und nach Aufsen mit einem Hahne oder Quetschhahn geschlossen ist, weil beim Umschütteln der in dem weiteren Rohr befindliche Inhalt in dasselbe hineindringt. Uebrigens ist das Rohr *A* mit einem nach Innen neigenden Hahnrohr *D* versehen, durch welches die Flüssigkeit abgezapft werden kann, nebst einem Zeichen, welches einen Cubikinhalt von 100 CC. angiebt. Bei der Digestion geschieht die Erwärmung bis 80 bis 90° im Wasserbade *E* über einer Gaslampe. Der Caoutchoucstöpsel mufs vor der Erwärmung mit einem Bindfaden festgebunden werden, wie es in der Figur angedeutet worden ist.

Mit dieser Vorrichtung braucht man nicht mehr als einige wenige Decigrammen der Indigoprobe anzuwenden, wodurch die Ausführung bedeutend erleichtert wird. Benutzt man Eisenvitriol, so habe ich es am Zweckmäfsigsten gefunden, wie F. Mohr es bei der Auflösung des Indigos in Schwefelsäure vorschreibt, 10 bis 15 Grm. kleiner Granaten in das Reductionsrohr hineinzulegen, wodurch das Indigopulver, welches, wenn es von einer feineren Indigosorte ist, sich sonst länger auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmend erhält, beim Umschütteln leichter mit dem gefällten Eisenoxydulhydrat in Berührung gebracht wird. Bei fleifsigem Umschütteln während der Digestion geschieht die Auflösung des blauen Farbstoffs sehr schnell, und man kann, wenn Traubenzucker angewandt wird, aus dem Aussehen des Ungelösten schliefsen, wenn die Reduction vorbei ist, wozu nicht mehr als höchstens ein Paar Stunden nöthig sind. Der Apparat wird sodann aus dem Wasserbade genommen, in passender Stellung aufgehangen, und, sobald die Flüssigkeit vollkommen klar geworden und abgekühlt ist, das Innere desselben dadurch, dafs das Rohr *C* herabgeschoben wird, in Verbindung mit

der äufseren Luft gesetzt, worauf 50 CC. in eine kleine Retorte abgezapft werden, die, bis zu einem bestimmten Zeichen in dem schmalen Halse, gerade dieselbe Quantität fafst.

Bekanntlich hat Dumas die nunmehr angenommene atomistische Zusammensetzung des *Indigotins* und *Indigoweifs* bestimmt und rücksichtlich der Entstehung des letzteren gezeigt, dafs *sie nicht durch Reduction* *) des Indigotins, sondern durch dessen *Vereinigung mit 1 Aequivalent Wasserstoff* geschieht. Diese Ansicht ward später auch von Berzelius angenommen, obgleich er sie anfangs nicht theilte, weil er bei der Bestimmung der Kupfermenge, welche Indigoweifs aus einem Kupferoxydsalz ausscheidet, um wieder in Indigotin verwandelt zu werden, weit weniger Kupfer erhalten hatte, als er nach Dumas' Formel **) hätte erhalten müssen. In Betracht der Genauigkeit, wovon alle analytische Arbeiten des grofsen Meisters ein unwiderlegliches Zeugnifs ablegen, entstand bei mir der Gedanke, dafs der bedeutende Verlust an Kupfer, ungefähr 25 pC., bei seinen Versuchen irgend eine tiefer liegende Ursache gehabt haben müfste und nicht blofs ein Zufall sei. — So ward ich auf die Frage geleitet :

2) *Wenn reines Indigotin zur „Reduction" angewandt wird, bekommt man dann eben so viel Indigotin zurück, als zur Reduction angewandt wurde?*

0,527 Grm. Indigotin, getrocknet bei 110°, ward in dem oben beschriebenen Apparat mit 3 Grm. $\dot{Na}\dot{H}$ in 10 CC. Wasser und so viel einer gesättigten Traubenzuckerauflösung in 76procentigem Alkohol digerirt, dafs das Ganze 100 CC. ausmachte. Vollständige Auflösung zu einer klaren rothbraunen

---

*) Ich habe indefs in diesem kleinen Aufsatze, des leichteren Ausdrucks wegen, diese Benennung für die Umwandlung des Indigotins in Indigoweifs beibehalten.

**) Berzelius, Lehrbuch d. Chemie, Bd. VII, dritte Aufl., S. 235.

Flüssigkeit. 50 CC. derselben lieferten 0,2289 Grm. Indigotin; 100 CC. hätten demnach 0,4578 Grm. geben müssen, *welches nur 86,87 pC.* der zum Versuche angewandten Menge *entspricht.*

Ein Theil des Indigotins war somit in etwas anderes, als Indigoweifs verwandelt worden, und dieser Theil entspricht hier 13,13 pC.

Das Indigotin, welches zu diesem Versuch angewandt worden, war aus bengalischem Indigo mittelst Eisenvitriol und Kalk hergestellt und darauf zu zwei wiederholten Malen, nach Fritzsche's Methode, reducirt worden.

3) *Trägt eine innerhalb gewisser Grenzen vermehrte Quantität Natronhydrat in diesem Falle zur Vernichtung des Indigotins bei?*

0,21 Grm. Indigotin (von demjenigen, das beim vorhergehenden Versuche oxydirt worden) + 5 Grm. $\dot{Na}\dot{H}$, also mehr als viermal die Menge Natron wie beim vorigen Versuche, nebst der Traubenzuckerauflösung wie im vorigen Versuch, ergaben von 50 CC. 0,092 Grm. Indigotin; in 100 CC. fanden sich demnach 0,184 Grm. oder 87,62 pC. des angewandten Indigotins, 0,75 pC. *mehr, als bei Anwendung von nur* $^1/_4$ *so viel Natron.*

4) *Ist die Vernichtung des Indigotins von der Art und Weise bedingt, wie der Traubenzucker bei dieser Gelegenheit zertheilt wird, oder ist dieselbe davon unabhängig und entsteht sie ebenfalls bei Anwendung eines Eisenoxydulsalzes*) anstatt des Traubenzuckers?*

0,1955 Grm. Indigotin (vom vorhergehenden Versuch), getrocknet bei 110° mit 3 Grm. $\dot{Na}\dot{H}$ + 1 Grm. $\dot{Fe}\dddot{S}\dot{H}$ nebst Wasser zu 100 CC. Auflösung. Davon ergaben 50 CC. 0,085 Grm. Indigotin, folglich 100 CC. 0,17 Grm., entsprechend 87 pC. oder einem Verlust von 13 pC. des angewandten Indigotins, *also dieselbe Menge, wie bei Anwendung des Traubenzuckers.*

---

*) Allerdings scheint die Antwort hierauf aus dem Versuche Nr. 1 herauszugehen, aber sie schien mir erst dann vollständig, wenn das Resultat erhalten war bei Anwendung von *Indigodin frei von anderen organischen Stoffen.*

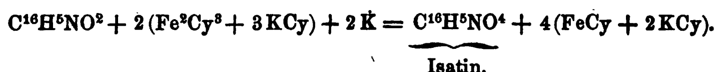
Nach Dumas' Formel für Indigoweifs mufs man, wenn letzteres durch Oxydation auf Kosten des Kupferoxyds zu Indigotin verwandelt wird, für 100 Theile Indigotin 24,8 Theile reducirtes Kupfer erhalten, *wenn nämlich kein Theil des Indigotins* bei der Verwandlung in Indigoweifs *vernichtet worden ist.* Nun werden aber, wie ich oben gezeigt habe, in ganzen Zahlen 13 pC. Indigotin vernichtet, wefshalb die Quantität Kupfer, die reducirt werden mufs, nur 21,03 pC. ausmacht. Berzelius hatte in den von ihm gemachten Versuchen 18,35 pC. erhalten *). Die Ursache ist also nun deutlich, warum er weniger Kupfer erhielt, als die Formel für Indigotin voraussetzt, wenn es auch noch zu erforschen übrig bleibt, warum der Verlust fast doppelt gröfser war, als der, welcher von den verschwundenen 13 pC. Indigotin bedingt wird.

Obgleich die Reductionsmethode sich leicht mit dem Apparat, den ich beschrieben habe, ausführen läfst, erfordert sie dennoch die gröfste Genauigkeit nebst Uebung in feineren chemischen Arbeiten, um practisch zu sein, zumal wenn mehrere Indigoproben gleichzeitig ausgeführt werden müssen. Die Titrirungsmethoden haben in dieser Beziehung den Vorzug. Bei Anwendung derselben ist es jedoch nothwendig, den Indigo in concentrirter Schwefelsäure aufzulösen; in der sauren Auflösung aber, die man auf diese Weise erhält, wird man leicht veranlafst, einen doppelten Fehler zu begehen; der eine entsteht durch das Vorhandensein von Indigoleim, Indigobraun und Indigoroth, wie vorher bemerkt worden; der andere durch das Vorhandensein von Eisenoxydul aus den Bestandtheilen der Indigoasche, indem letzteres ebenfalls zu seiner Oxydirung einen Theil des Titrirungsmittels verwendet. In den feineren Indigosorten ist der

*) Berzelius, Lehrb. d. Chemie, Bd. VII, dritte Auflage, S. 285.

Aschengehalt zwar nur geringe, oft nicht 1 pC. betragend; ich habe aber bei meinen Versuchen auch solchen Indigo benutzt, z. B. Madras Nr. 3, der 72 pC. Asche von rothbrauner Farbe gegeben hat, also einen gröfseren Gehalt an Eisenoxyd. Dieser Fehler wird vermieden, wenn die Titrirung in einer alkalischen anstatt einer sauren Auflösung geschehen kann. Nach einer Menge fruchtloser Versuche, deren Beschreibung ich hier übergehe, um bei Anwendung des Titrirungsprincips Resultate zu erhalten, die wenigstens einigermafsen mit den nach der Reductionsmethode gleichzeitig erhaltenen übereinstimmten, fand ich endlich im Kaliumeisencyanid ein Mittel, dem gesuchten Ziele näher zu kommen.

Es ist schon lange bekannt, dafs Kaliumeisencyanid, wenn freies Alkali zugegen ist, die Farbe des Indigotins zerstört und den Farbstoff, wie man annimmt, in Isatin verwandelt, nämlich :



$$C^{16}H^5NO^2 + 2(Fe^2Cy^3 + 3KCy) + 2\dot{K} = \underbrace{C^{16}H^5NO^4}_{\text{Isatin.}} + 4(FeCy + 2KCy).$$

Dafs jedoch die Reaction auf mehrere andere Arten stattfinden kann, erhellt aus der ungleichen Menge Kaliumeisencyanid, welches erforderlich ist, je nachdem man einen gröfseren oder geringeren Ueberschufs des caustischen Alkali's anwendet, wobei ein Temperaturunterschied von 8 bis 10 Graden ebenfalls mitwirkt. Dieser Umstand macht Schwierigkeiten, um übereinstimmende Resultate zu erhalten. Das Verhältnifs gestaltet sich aber anders, wenn man z. B. anstatt caustischen Natrons *kohlensaures Natron* anwendet. Von diesem ist *ein gewisses Minimum* erforderlich, wenn die Resultate constant werden sollen, aber *über* dieses Minimum *hinaus* kann nachher die Quantität der Soda *sehr bedeutend gesteigert* werden, ohne irgend einen merkbaren Einflufs,

wenn man nur gewisse Umstände beobachtet, die ich hier anführen werde.

1) *Zur Auflösung des Indigos* mufs keine zu grofse Menge Schwefelsäure angewandt und eine Temperatur von 50° nicht überstiegen werden, weil sonst, besonders bei unreineren Indigosorten, schweflige Säure in bemerkenswerther Menge entwickelt wird, und man Vereinigungen mit Schwefelsäure erhält, wovon ein Theil vermittelst Verdünnung mit Wasser sich in der sauren Flüssigkeit nicht auflösen läfst. Bei Versuchen, nebst dem Indigo besonders hinzugesetzte Quantitäten Indigoleim, Indigobraun und Indigoroth aufzulösen, wobei Schwefelsäure zu einem Gewicht von 15mal des Indigos und eine Temperatur von mehr als 50° angewandt wurde, erhielt man zu zwei verschiedenen Malen, nach einer Verdünnung mit Wasser, *nur eine gelbe Auflösung*, und als die blaue Masse auf dem Filtrum gewaschen wurde, löste sie sich zwar, je nachdem die freie Säure entfernt wurde, auf, aber *sehr langsam*. Die Quantität Schwefelsäure, die ich passend gefunden habe, ist 10mal das Gewicht *des Indigotins* und 8mal das *des Indigos* gewesen, und *die Säure selbst war dann so, wie man sie erhält, wenn man rauchende Schwefelsäure mit destillirter vermischt, bis die Mischung nur noch sehr schwach raucht.* Wenn sich hierbei aus der Schwefelsäure auch eine Portion Purpurschwefelsäure bilden sollte, hat diefs weniger zu bedeuten, wenn man nur bei der Abmessung zur Titrirung die verdünnte Flüssigkeit umschüttelt.

2) *Die Indigoauflösung mufs stark verdünnt werden*, und man erhält eine Probeauflösung, die aufbewahrt werden kann, um als Norm für den Grad der Verdünnung bei einer nach dieser Methode zu bewerkstelligenden Indigoprobe zu dienen, wenn man 1 Grm. reinen Indigotins in 10 Grm. Schwefelsäure auflöst, vermischt mit so viel Wasser, dafs es

1 Liter Flüssigkeit ausmacht, und 10 CC. dieser so erhaltenen Auflösung ebenfalls zu 1 Liter Flüssigkeit verdünnt; in selbiger befinden sich somit 10 Milligrm. Indigotin aufgelöst. Die Indigoauflösung, die man erproben will, mufs so viel verdünnt werden, dafs sie wohl heller, aber nicht dunkeler ist, als diese Farbprobeauflösung.

3) *Die Auflösung des kohlensauren Natrons* mufs eine in der Kälte gesättigte Auflösung reiner Soda sein. 20 CC. dieser Auflösung werden der Quantität Indigoauflösung beigemischt, die man gemessen und sodann verdünnt hat, um titrirt zu werden, wobei man zu beobachten hat, dafs ihr Gehalt an Indigotin ungefähr 10 Milligrm., und zwar eher über, als unter dieser Quantität beträgt.

4) *Die Auflösung des Kaliumeisencyanids* mufs ebenfalls in sehr verdünntem Zustande angewandt werden. Wenn 5,023 Grm. Kaliumeisencyanid in 1 Liter Wasser aufgelöst werden, dann kann bei einer gewissen Menge caustischen Natrons 1 CC. der genannten Auflösung 1 Milligrm. Indigotin vernichten. Wendet man aber *kohlensaures Natron* in entsprechender Menge an, so scheint eine andere Reaction einzutreten; denn nun wird unter übrigens denselben Verhältnissen fast doppelt so viel Kaliumeisencyanid verbraucht. Diefs ist jedoch in Bezug auf die praktische Anwendung gleichgültig, wenn man nur weifs, *wie viel von einer Kaliumeisencyanidauflösung erforderlich ist, mit einem gewissen Gehalt an Kaliumeisencyanid, um 1 Milligrm. Indigotin in dessen Auflösung, alkalisch durch kohlensaures Natron, zu vernichten.* Die von mir angewandte Kaliumeisencyanidauflösung enthielt in 1 Liter 2,5115 Grm. Kaliumeisencyanid, in einem Verhältnifs also, dafs 2 CC. davon gerade 1 Milligrm. Indigotin in Isatin würden verwandelt haben können.

5) *Die Veränderung der Farbe*, wenn kohlensaures Natron und der jetzt eben vorgeschriebene Verdünnungsgrad in Anwendung gebracht wird, erweist sich so, dafs die blaue Farbe nach und nach verschwindet, ohne deutlich in Grün überzugehen, wie es der Fall ist, wenn die Verdünnung schwächer ist. Sobald die Flüssigkeit ein graugelbes Aussehen angenommen, oder im Allgemeinen, sobald jede blaue Nuancirung verschwunden ist, kann die Operation als beendet angesehen werden.

Die Titrirung mufs langsam unter fleifsigem Umrühren mit einem gläsernen Stabe geschehen; diefs läfst sich am Bequemsten bewerkstelligen, wenn sich die Flüssigkeit in einer geräumigen porcellanenen Abdampfungsschale befindet, wo man auch die Veränderung der Farbe am Sichersten wahrnehmen kann.

Als Beispiel der Anwendbarkeit der hier mitgetheilten Methoden werde ich einige Resultate beifügen.

1 Grm. reinen Indigotins ward in 10 Grm. Schwefelsäure aufgelöst und zu einer Auflösung zu 1 Liter verdünnt. 10 CC. davon, in einer porcellanenen Schale mit einem Liter Wasser vermischt, nebst 20 CC. gesättigter Sodaauflösung, erforderten, bei einer Temperatur von 18°, bei vier Versuchen 34,5, 35, 35,5, 35 CC. der Kaliumeisencyanidauflösung; in mittlerer Zahl 35 CC.

1 Grm. bengalischen Indigos Nr. 1, der bei der Reduction theils mit Traubenzucker, theils mit Eisenvitriol sammt Natron, in ganzer Zahl 62 pC. Indigotin geliefert hatte, ward in 8 Grm. Schwefelsäure aufgelöst und mit Wasser zu einer Auflösung von 1 Liter verdünnt. 10 CC. davon, mit $^3/_4$ Liter Wasser und 20 CC. kalter gesättigter Sodaauflösung vermischt, erforderten, bei einer Temperatur von 18°, bei vier Versuchen 23, 22, 22,5, 23 CC. der Ka-

liumeisencyanidauflösung, in mittlerer Zahl 22,6 CC.; aber 35 : 22,6 = 100 : x = 64,4 pC. Indigotin, somit 2,4 pC. mehr, als der Reductionsversuch angegeben hatte.

Eben solche approximative Resultate, 2 bis 4 pC. diejenigen übersteigend, welche die Reductionsmethode geliefert, habe ich bei Versuchen mit mehreren anderen Indigosorten erhalten.

Die oben mitgetheilten Resultate können demnach folgendermafsen zusammengefafst werden :

1) Bei sogenannter Reduction des Indigotins erhält man eine gleiche Menge Farbestoff zurück, ob man Eisenvitriol oder Traubenzucker anwendet; aber

2) von dem in Anwendung gebrachten Indigotin *bekommt man nur einen Theil wieder*, und zwar, nach den von mir gemachten Versuchen, in gerader Zahl 87 pC. *Ein innerhalb gewisser Grenzen* angewandter Ueberschufs von Natronhydrat übt dabei keinen Einflufs auf das Resultat aus.

3) Zu dem beim Wägen gefundenen Indigotin mufs also eine Menge, dem Verluste von 13 pC. entsprechend, addirt werden, um zu erfahren, wie viel Indigotin sich in der ursprünglichen Probe befand; die direct gefundene Quantität dagegen ist die, welche in einer Indigoküpe zu gute kommen *kann*, weil in der Färbekunst, bei welcher der Indigo in Anwendung kommt, dieselben Reductionsmethoden, wie die hier angewandten, auch denselben Verlust an Farbestoff herbeiführen.

4) Mittelst Kaliumeisencyanid kann unter den angegebenen Verhältnissen die Menge des Indigotins in einer Indigosorte approximativ richtig bestimmt werden, mit einem Fehler von nur wenigen Procenten, während dieser Fehler bei den bis-

her beschriebenen Titrirungsmethoden bis auf 80 pC. steigen kann.

5) Da mittelst dieser Methode eine eben so grofse, oder fast eben so grofse Quantität Indigotin angegeben wird, wie in einer und derselben Indigosorte durch Reduction gefunden worden, scheint ein Theil des Indigotins, *auch bei einer Auflösung in Schwefelsäure*, auf andere Weise verändert zu werden, als der übrige Theil des Indigotins.

Zusatz.

Nachdem Obenstehendes der Königl. Schwedischen Academie der Wissenschaften am 14. September 1864 mitgetheilt worden, habe ich in demjenigen Heft des „Journals für practische Chemie", das am 7. October desselben Jahres in Leipzig herausgegeben wurde, einen Aufsatz von Professor Erdmann gefunden, der ebenfalls die Aufmerksamkeit auf das Unzuverlässige der bisher bekannten Titrirungsmethoden zur Bestimmung des Farbestoffs im Indigo gelenkt hat. Durch die von ihm mitgetheilten Versuche finde ich meine Angaben in Betreff der verschiedenen Resultate, die man bei Anwendung der Reductionsmethode und mehrerer veröffentlichten Titrirungsmethoden erhält, bestätigt. Bei Erprobung zweier verschiedenen Indigosorten erhielt er nämlich nach letzteren 70 bis 90 pC. mehr, als nach den ersteren.

Ueber die Zersetzbarkeit der Chlorwasserstoffsäure durch Kupfer;

von *C. Weltzien.*

Die Meinungen der Chemiker über das Verhalten des Kupfers gegen Chlorwasserstoffsäure gehen wesentlich auseinander. Während beispielsweise Wurtz in seinem ausgezeichneten Werke : Leçons de philosophie chimique pag. 63 die Unzersetzbarkeit der Salzsäure durch Kupfer hervorhebt, findet sich in dem so gründlichen Lehrbuche der Chemie von Graham-Otto (IV. Aufl., Bd. II, 3. Abth. S. 209), ohne dafs der Beobachter genannt wäre, die Angabe, dafs das Kupfer in sehr fein vertheiltem Zustande von concentrirter Salzsäure unter Entwickelung von Wasserstoff gelöst werde.

Diese Angabe ist richtig; denn concentrirte Salzsäure wird von fein vertheiltem Kupfer unter Wasserstoffentwickelung, wenn auch sehr langsam, zersetzt. Die Einwirkung erfolgt rascher, wenn man gasförmige Chlorwasserstoffsäure über glühendes, fein vertheiltes Kupfer leitet.

In beiden Fällen entsteht nur Cuprürchlorür ($\overset{''}{Ꞓ}uCl^{2}$) und zwar wohl direct und nicht durch Einwirkung von Kupfer auf vorher gebildetes Cupridchlorür ($\overset{''}{C}uCl^{2}$), sonst würden wohl Spuren des letztgenannten Körpers aufzufinden sein.

Das Kupfer schliefst sich hinsichtlich seiner Verbindungsverhältnisse an das Quecksilber an, und die von mir gebrauchten Benennungen *) *Cuprür* $\overset{''}{Ꞓ}u$ (Atomgewicht = 126) und *Cuprid* $\overset{''}{C}u$ (Atom- und Moleculargewicht = 63), *Hydrargyrür* $\overset{''}{Ꞔ}g$ (Atomgewicht = 400) und *Hydrargyrid* $\overset{''}{H}g$ (Atom- und Moleculargewicht = 200) beziehen sich auf die beiden

---

*) C. Weltzien, systematische Uebersicht der Silicate. Giefsen 1864, S. XV.

verschiedenen Atomgewichte, mit welchen beide Metalle in ihren Verbindungen functioniren, so dafs jedes dieser Elemente gleichsam zwei verschiedene Metalle bildet, oder als Element (in den Cuprid- und Hydrargyridverbindungen) und als Radical, mit sich selbst verbunden, (in den Cuprür- und Hydrargyrürverbindungen) auftritt. Nach den von Kekulé aufgestellten Anschauungen könnte man für die Quecksilberverbindungen folgende graphische Darstellung anwenden :



Ein schlagendes Beispiel der Berechtigung dieser Annahmen und Ausdrucksweisen ist die Thatsache, dafs Hydrargyrürnitrat durch Hydrargyridchlorür wie durch jedes andere lösliche Chlormetall gefällt wird, indem Hydrargyrürchlorür und Hydrargyridnitrat gebildet werden :



$$\overset{''}{\mathbf{Hg}}N^2\Theta^6 + \overset{''}{Hg}Cl^2 = \overset{''}{\mathbf{Hg}}Cl^2 + \overset{''}{Hg}N^2\Theta^6.$$

Mittheilungen aus dem Laboratorium in Innspruck.

I. Zur Geschichte des Tyrosins;

von *L. Barth.*

Die Ansichten über die Constitution dieses interessanten Körpers sind durch die neuesten Untersuchungen so ziemlich

auf diejenige zurückgeführt worden, nach welcher er als Aethylamidosalicylsäure anzusprechen wäre.

Die Belege für diese Ansicht schienen die verschiedenen Zersetzungsproducte zu bieten, da derselbe Derivate des Phenyls und Acetyls*), sowie Ammoniak zu liefern im Stande ist. Es mufste daher befremden, dafs trotzdem eine Synthese des Tyrosins nicht gelang, obwohl der eingeschlagene Weg beinahe sicher hätte zu diesem Resultate führen müssen; ein Umstand, der einigermafsen an der Richtigkeit der ersterwähnten Hypothese zweifeln liefs.

Salicylsäure selbst war noch nie aus Tyrosin dargestellt, sondern ihre Anwesenheit blofs aus den Zersetzungsproducten erschlossen worden. Es konnte also wünschenswerth erscheinen, durch eine neue Zersetzungsweise wirklich Salicylsäure daraus zu erhalten. Das einfachste Mittel hierzu schien die Oxydation durch schmelzendes Kali, das die einmal gebildete Salicylsäure nicht weiter zersetzt**).

Zu diesem Zwecke wurde etwa ein Loth Tyrosin mit der vierfachen Menge Kalihydrat in der Silberschale verschmolzen, bis das Anfangs auftretende starke Schäumen und der bald sich entwickelnde Ammoniakgeruch aufgehört hatten. Sodann wurde mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure übersättigt und die von Spuren eines harzartigen Körpers, sowie von auskrystallisirtem schwefelsaurem Kali filtrirte Flüssigkeit wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Beim Versetzen mit Schwefelsäure machte sich ein Geruch nach Essigsäure bemerklich.

---

*) Vgl. die letzte Untersuchung von Schmitt und Nasse, diese Annalen CXXXIII, 211 und Städeler, diese Annalen CXVI, 57.

**) Sitzungsberichte der kaiserlichen Academie der Wissenschaften, Bd. LI, S. 160. Diese Annalen CXXXIV, 281.

Die ätherischen Auszüge wurden dann destillirt und der Destillationsrückstand in heifsem Wasser aufgenommen. Alsbald nach dem Auskühlen krystallisirte eine Substanz in schönen langen Prismen, die durch Umkrystallisiren gereinigt wurde. Ihre äufseren Eigenschaften stimmten vollkommen mit denjenigen überein, die ein in neuester Zeit mehrfach beschriebener Körper zeigt : die Paraoxybenzoësäure. Alle Reactionen, die in dieser Richtung gemacht wurden, bestätigten die erste Vermuthung vollständig.

Die durch Umkrystallisiren gereinigten Krystalle löst man in verdünnter Ammoniakflüssigkeit und dampft auf dem Wasserbade ein bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist. Dann versetzt man die kalte Lösung des so entstandenen Ammoniaksalzes mit einer mäfsig concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kupfer. Sogleich erstarrt die ganze Masse zu einem Brei von feinen Nadeln, die auf ein Filter gebracht und mit kaltem Wasser gewaschen werden. Nach dem Trocknen stellen sie eine grünliche verfilzte Krystallmasse dar, von demselben Aussehen wie das früher beschriebene paraoxybenzoësaure Kupfer. Sie verloren bei 120° getrocknet 24,7 pC. Krystallwasser und gaben beim Glühen eine Menge Kupferoxyd, die 18,4 pC. metallischem Kupfer entsprach. Die Rechnung verlangt 24,2 pC. Wasser und 18,9 pC. Kupfer.

Löst man dieses Salz in Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, und fällt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff, so erhält man aus der filtrirten und etwas eingeengten Lösung schöne halbzolllange Nadeln, die bei 100° matt werden und bei 208 bis 210° schmelzen, die in kaltem Wasser schwerlöslich, leicht löslich aber in heifsem, in Alkohol und Aether sind, die alkalische Kupferoxydlösung nicht reduciren und mit den kohlensauren Salzen des Cadmiums, des Blei's und Silbers schnell die characteristischen Salze der Paraoxybenzoësäure geben.

Versetzt man ihre Lösung mit überschüssigem Bromwasser, so erhält man eine flockig-krystallinische Ausscheidung von dreifach-gebromtem Phenylalkohol.

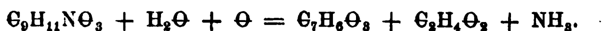
Die bei 110° vollständig getrocknete Substanz verlor 11,7 pC. Krystallwasser. Die für die lufttrockene Paraoxybenzoësäure von der Formel $C_7H_6O_3 + H_2O$ berechnete Menge ist 11,5 pC.

Die getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung :

	gefunden	berechnet
C	60,7	60,9
H	4,3	4,3.

Bei der trockenen Destillation zersetzt sich die Substanz zum Theil und das krystallisirende Destillat, von dem mit übergehenden öligen Körper getrennt und umkrystallisirt, ist wieder unveränderte Paraoxybenzoësäure. Kurz alle angeführten Reactionen lassen keinen Zweifel über die Identität dieser beiden Säuren.

Die Zersetzungsgleichung des Tyrosins wäre dann folgende :



$$C_9H_{11}NO_3 + H_2O + O = C_7H_6O_3 + C_2H_4O_2 + NH_3.$$

Die erhaltene Menge Paraoxybenzoësäure entsprach, in Anbetracht der unvermeidlichen Verluste, ziemlich genau dieser Gleichung.

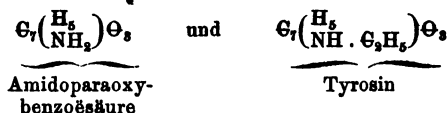
Da die Paraoxybenzoësäure mit der Salicylsäure isomer ist, war die bisherige Ansicht über das Tyrosin allerdings die nächstliegende, umsomehr, als beide isomere Säuren mit gröfster Leichtigkeit Phenylverbindungen zu liefern im Stande sind. Das was sie noch zu bestätigen schien, die violette Farbenreaction der sulfotyrosinsauren Salze mit Eisenoxydsalzlösungen, ist, wie ich mich überzeugt habe, auch auf Rechnung der Paraoxybenzoësure zu schreiben.

Stellt man die Piria'sche, von Städeler modificirte Tyrosinreaction mit Paraoxybenzoësäure an, so erhält man eine dunkelrothe Farbenerscheinung.

Eine weitere Stütze für die frühere Ansicht schien in der zweiatomigen Natur des Tyrosins zu liegen, die dasselbe

als Derivat einer zweibasischen Säure zeigen müfste, und es wäre gegen die jetzt mitgetheilte Auffassung sprechend, wenn die Paraoxybenzoësäure, wie aus den bisherigen Analysen ihrer Salze hervorgeht, einbasisch wäre. Versuche in dieser Richtung angestellt zeigten aber, dafs die Paraoxybenzoë-säure wirklich eine zweibasische Säure sei, und dafs man nach der Methode, nach welcher Piria die neutralen Salze der Salicylsäure dargestellt hat, ziemlich leicht Neutralsalze der Paraoxybenzoësäure von der Formel $C_7H_4R_2O_3$ erhält *).

Für die Synthese des Tyrosins, welches nunmehr sich am Einfachsten als ein Derivat der Amidoparaoxybenzoësäure



$$\underbrace{C_7\left(\begin{matrix}H_5\\NH_2\end{matrix}\right)O_3}_{\text{Amidoparaoxybenzoësäure}} \quad \text{und} \quad \underbrace{C_7\left(\begin{matrix}H_5\\NH\,.\,C_2H_5\end{matrix}\right)O_3}_{\text{Tyrosin}}$$

betrachten läfst, sind die eben mitgetheilten Verhältnisse von entschiedener Bedeutung, und es ist einleuchtend, dafs aus Salicylverbindungen niemals wird Tyrosin entstehen können, sondern dafs die entsprechenden isomeren für diese Reaction in Betracht kommen.

Das bis jetzt schon so oft beobachtete Auftreten der Paraoxybenzoësäure beweist die Wichtigkeit dieses Körpers, und aus einer Zusammenstellung der betreffenden Reactionen läfst sich noch auf einen Zusammenhang des Tyrosins mit der kürzlich von Prof. Hlasiwetz entdeckten Paracumarsäure schliefsen.

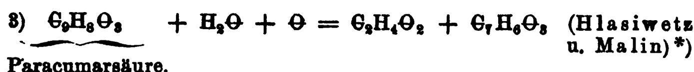


1) $\underbrace{C_8H_8O_3}_{\text{Anissäure.}} + HJ = CH_3J + C_7H_6O_3$ (Saytzeff)

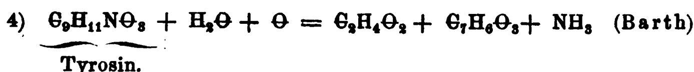


2) $2\Big(\underbrace{C_7\begin{Bmatrix}H_5\\NH_2\end{Bmatrix}O_2}_{\text{Paraamidobenzoësäure.}}\Big) + N_2O_3 = H_2O + 4N + 2(C_7H_6O_3)$ (Fischer)

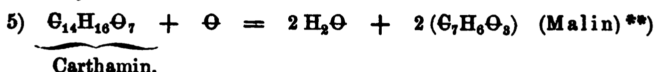
*) Eine genaue Beschreibung dieser Salze, die jetzt zu weit führen würde, soll später gegeben werden.



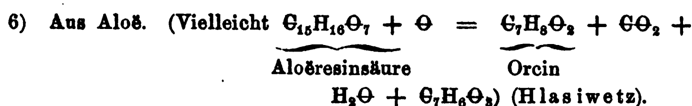
3) $\underbrace{C_9H_8O_3}_{\text{Paracumarsäure}} + H_2O + O = C_2H_4O_2 + C_7H_6O_3$ (Hlasiwetz u. Malin)*)



4) $\underbrace{C_9H_{11}NO_3}_{\text{Tyrosin}} + H_2O + O = C_2H_4O_2 + C_7H_6O_3 + NH_3$ (Barth)



5) $\underbrace{C_{14}H_{16}O_7}_{\text{Carthamin}} + O = 2\,H_2O + 2\,(C_7H_6O_3)$ (Malin)**)



6) Aus Aloë. (Vielleicht $\underbrace{C_{15}H_{16}O_7}_{\text{Aloëresinsäure}} + O = \underbrace{C_7H_8O_2}_{\text{Orcin}} + CO_2 +$ $H_2O + C_7H_6O_3$) (Hlasiwetz).

7) Aus Benzoëharz (Hlasiwetz u. Barth).

8) Aus Drachenblut (Hlasiwetz u. Barth).

Man sieht hieraus, dafs das Tyrosin in dem Verhältnisse zur Paracumarsäure steht, wie das Alanin zur Acrylsäure.

Die nächsten Versuche werden dahin gehen, eine durch Brom oder Jod substituirte Paraoxybenzoësäure zu erhalten, mittelst der dann weiterhin die Synthese des Tyrosins versucht werden kann.

Weitere Mittheilungen hierüber seien vorbehalten.

II. Ueber das Carthamin;

von *G. Malin.*

In seiner Untersuchung über das Pflanzengelb †) fand Stein, dafs das Melin und das Melletin in Gegenwart von Wasser oder gelöst in Weingeist durch Natriumamalgam in

---

*) Im Drucke befindliche Untersuchungen.

**) Siehe die folgende Untersuchung.

†) Zeitschrift für Chemie und Pharm. 1862, S. 370; 1863, S. 467; Centralblatt 1862, S. 376.

einen rothen Körper verwandelt wird, welchen er Paracarthamin nannte und der sich nach seiner Annahme von Carthamin nur durch ein Plus von Wasser unterscheidet.

Die Beziehung zwischen Melin und Carthamin drückt er aus durch Melin + Buttersäure = Carthamin.

Es schien um so mehr der Mühe werth, die Annahme einer so nahen Beziehung zwischen dem Paracarthamin und Carthamin durch einen Versuch zu prüfen, als zuletzt Hlasiwetz und Pfaundler auch den Zusammenhang dieses Paracarthamins mit dem Isomorin, den des Melins (Quercitrins) mit dem Morin selbst nachgewiesen haben *).

Gehörte das Carthamin mit in diese Gruppe von Körpern, so war mit Wahrscheinlichkeit zu erwarten, dafs man aus dem Carthamin auch Phloroglucin oder eine entsprechende ähnliche Verbindung erhalten würde, dafs überhaupt die Zersetzungsproducte des Carthamins diese Analogie unterstützen würden.

Die Einwirkung von Alkalien in der Hitze, die bei den genannten Körpern so leicht die Bildung von Phloroglucin zur Folge hat, schien sich für diesen Zweck am Besten zu empfehlen, und ich habe auf Veranlassung des Herrn Prof. Hlasiwetz diesen Versuch ausgeführt.

Eine gröfsere Quantität Saflor wurde nach dem Verfahren von Schlieper zuerst mehrmals mit kaltem Wasser ausgelaugt, bis das Wasser kaum mehr gelb gefärbt war, dann stark abgeprefst und mit einer verdünnten Lösung von Soda einige Stunden macerirt, wieder abgeprefst, die Flüssigkeit klar durch Leinwand filtrirt und durch Essigsäure das Carthamin ausgefällt. Der Niederschlag bestand aus schmutzigrothen Flocken, wurde abfiltrirt und gut ausgewaschen.

*) Sitzungsberichte der Wiener Academie vom 9. Juni 1864; Centralblatt 1864, S. 565.

Für die beabsichtigte Reaction erschien es unnöthig, ihn anders als durch Auflösen in Weingeist und Fällen mit Wasser zu reinigen. Nur durch starkes Pressen zwischen Leinwand und Papier vom Wasser befreit, wurde er dann in dem Verhältnifs von 1 : 3 mit Kalihydrat so lange geschmolzen, bis eine starke Wasserstoffentwickelung eintrat und in Wasser gelöste Proben der Schmelze, auf Zusatz einer Säure, keinen Niederschlag mehr gaben. Dann wurde das Ganze aufgelöst, mit Schwefelsäure abgesättigt, filtrirt und nach dem Auskühlen mit Aether mehrmals ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine dickliche, krystallisirbare Flüssigkeit, die in Wasser gelöst nach dem Verjagen der letzten Aetherreste auf Zusatz von essigsaurem Bleioxyd eine schmutzig-weifse Fällung gab. Diese erwies sich bei weiterer Untersuchung als oxalsaures Bleioxyd.

Die davon abgelaufene Flüssigkeit lieferte nach dem Entbleien mit Schwefelwasserstoff Krystalle von prismatischer Form, welche durch Umkrystallisiren und Behandlung mit Kohle leicht zu reinigen waren.

Schon die äufseren Verhältnisse dieser Substanz liefsen sie als eine Verbindung erkennen, die in der letzteren Zeit mehrfach Gegenstand der Untersuchung im hiesigen Laboratorium war.

Ein näherer Vergleich ihrer Eigenschaften und die Analyse derselben liefs keinen Zweifel darüber, dafs sie Paraoxybenzoësäure sei.

Die Analyse ergab :

0,2805 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 110° getrocknet an Wasser 0,0325.

0,248 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,552 CO_2 und 0,100 HO.

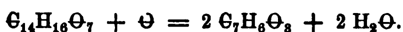
	$C_7H_6O_3$	gefunden
C	60,9	60,7
H	4,4	4,5

$C_7H_6O_3$	berechnet	gefunden
H_2O	11,5	11,6.

Es wurden mit dem Reste der Substanz auch die Salze des Kupfers und Cadmiums dargestellt, die, wenn auch ihre Mengen nicht grofs genug waren sie zu analysiren, doch ihren Eigenschaften nach zur Feststellung der Identität mit den paraoxybenzoësauren dienten.

Aufser der Bildung dieser Producte wäre nur noch zu erwähnen, dafs sich beim Absättigen der Kalischmelze ein Geruch nach flüchtigen Fettsäuren wahrnehmen liefs.

Schreibt man die Bildung dieser, so wie der kleinen Menge von Oxalsäure auf Rechnung der Nebenbestandtheile des rohen Carthamins und läfst man für dieses die bis jetzt angenommene, wenn auch nicht bewiesene Formel $C_{14}H_{16}O_7$ gelten, so liefse sich der Vorgang bei der Bildung der Paraoxybenzoësäure einfach durch das Schema interpretiren :



$$C_{14}H_{16}O_7 + O = 2\,C_7H_6O_3 + 2\,H_2O.$$

Ohne hier weiter auf die Natur des Carthamins eingehen zu wollen, welche durch eine umfassendere Arbeit festgestellt werden müfste, scheint hiernach nur so viel gewifs, dafs ein Zusammenhang desselben mit dem Quercitrin und seinen Verwandten nicht besteht, eben so wenig wie die von Stein vermuthete Identität des Saflorgelbs und des sogenannten Melins nach Bolley's Versuchen anzunehmen statthaft ist (Centralblatt 1864, S. 926).

Bemerkt sei nur noch, dafs das gelbbraune Extract, welches man durch Eindampfen des wässerigen Saflorauszugs erhält, beim Schmelzen mit Kali gleichfalls kleine Mengen von Paraoxybenzoësäure neben anderen Producten liefert.

Carthamin sowohl wie auch das Saflorgelb lassen sich ferner in alkalischer Lösung durch Wasserstoff entfärben.

III. Apparat zur Darstellung des Phosphorsäureanhydrids;

von *A. Graf Grabowski.*

Für die Darstellung gröfserer Mengen Phosphorsäureanhydrids haben die bekannten Apparate, namentlich der von Delalande, so viel Unbequemes und Umständliches, dafs die Beschreibung einer Vorrichtung, die ihren Zweck besser erfüllt, Vielen vielleicht nicht unwillkommen ist.

Eine solche mufs eine leichte und schnelle Erneuerung der Luft gestatten, ein Abnehmen oder Ueberfüllen der Säure in das Sammelgefäfs umgehen, möglichst einfach zu handhaben und unzerbrechlich sein.

Die von mir construirte leistet das Verlangte : es lassen sich darin continuirlich beliebige Mengen Phosphor verbrennen und man erhält in kürzerer Zeit eine reichlichere Ausbeute, als nach den anderen Methoden.

In Figur 2 auf Tafel I ist *a* eine unten offene Trommel, 14 Zoll hoch und 12 Zoll weit, aus verzinntem, hart gelöthetem Eisenblech. Sie wird an einem vorspringenden Rande von einem hölzernen Gestell getragen und hat oben einen innen geknickten, etwa 1 Zoll weiten Schornstein *b*, den man während der Verbrennung mittelst eines durchbohrten Korkes *c* verengern kann. *d* ist ein kupferner Löffel, dessen eiserner Stiel in einem Holzpfropfen *e* festgesteckt ist. Dieser seinerseits pafst in die viereckige $1^1/_2$ Zoll weite Tubulatur *f* der Trommel *a*.

g ist ein Glasgefäfs, in das ein weitmündiger, blecherner Trichter *h*, der oben etwa $^1/_4$ Zoll weiter ist als die Trommel, genau pafst.

Durch Wegnahme des Brettchens *i* kann die Spalte zwischen *a* und *h* vergröfsert werden, wenn die entsauerstoffte Luft, die dann bei *c* entweicht, erneuert werden soll.

Beim Beginn der Operation wird der Löffel mittelst einer Spirituslampe erhitzt und der in die Glasbüchse hineingepafste Trichter möglichst schliefsend an die Trommel gestellt.

Der in Stücke geschnittene, gut abgetrocknete Phosphor wird jetzt mit einer Zange eingetragen, indem man den heifsen Löffel am Pfropfen fassend der Tubulatur nähert, ein Phosphorstück hineinlegt und den Löffel in seine frühere Lage zurückbringt.

Der Gang der Verbrennung kann von Zeit zu Zeit durch die Tubulatur beobachtet werden. Den Luftzutritt regelt man mittelst Senkung des Trichters und Lüftung des Korkes im Schornstein.

Nur Anfangs, bevor die Trommel warm geworden ist, quillt etwas Dampf aus der Spalte zwischen Trichter und Trommel; die aus dem Schornstein austretende Dampfmenge ist, wenn man mit der Erneuerung der Luft wartet bis der Phosphor abgebrannt ist, ganz unbeträchtlich.

Arbeitet man bei trockenem Wetter, so ist das Product immer pulverig und läfst sich leicht und vollständig mit den Händen in das Glasgefäfs herunterklopfen, das man durch ein zweites ersetzt, wenn das erste gefüllt ist.

Die theoretische Ausbeute wird bei keiner der bekannten Methoden erreicht; nach der hier beschriebenen ist sie um mehrere Procente gröfser als sonst, wie die Menge des im Löffel hinterbleibenden rothen Phosphors eine ganz geringe ist.

Ueber ein allgemeines Verfahren zur Synthese der flüchtigen fetten Säuren;

von *Th. Harnitz-Harnitzky* *).

Mitscherlich hat gezeigt, dafs die Säuren aus der Reihe der s. g. fetten Säuren und aus der der aromatischen Säuren unter dem Einflufs ätzender Alkalien und hoher Temperatur sich zu Kohlensäure und Kohlenwasserstoffen spalten, welche 1 Atom Kohlenstoff weniger und eben so viel Wasserstoffatome enthalten, wie die angewendete Säure, entsprechend der Gleichung :



$$C_nH_{2n}O_2 = CO_2 + C_{n-1}H_{2n}.$$

Er drückte diese Zersetzungsweise in der Art aus, dafs er sagte, alle diese Säuren seien Verbindungen von Kohlensäure und Kohlenwasserstoffen.

Ich habe im verflossenen Jahre gezeigt, dafs man in der Reihe der aromatischen Säuren die Reaction im umgekehrten Sinne realisiren, nämlich die Kohlensäure wieder mit dem Benzol vereinigen kann; auf diese Art habe ich die Benzoësäure erhalten. Jetzt ist es mir auch gelungen, die Kohlensäure mit einigen Kohlenwasserstoffen aus der Reihe der fetten Säuren zu vereinigen, und ich habe auf diese Art die entsprechenden flüchtigen fetten Säuren erhalten.

Um die Kohlensäure zuzuführen bediente ich mich des Chlorkohlenoxyds. Aus Chlorkohlenoxyd und Sumpfgas habe ich Essigsäure, aus Chlorkohlenoxyd und Amylwasserstoff Capronsäure erhalten.

Synthese der Essigsäure. — Werden Chlorkohlenoxyd und Sumpfgas in eine auf 120° erhitzte Retorte geleitet, so verbinden sie sich unter Entwickelung von Chlorwasserstoff-

---

*) Compt. rend. LX, 923.

säure und Bildung von Chloracetyl, welches wiederum mit Wasser Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure bildet. Die sehr energische Einwirkung und die rasche Strömung der Gase lassen in den Vorlagen, selbst wenn diese gut abgekühlt sind, nur wenig von dem entstehenden Product sich ansammeln, und der gröfste Theil desselben wurde in einer mit den Vorlagen communicirenden, mit Aetznatronlösung gefüllten Flasche aufgefangen. Die in den Vorlagen verdichtete Flüssigkeit besafs alle Eigenschaften des Chloracetyls: der Geruch, das Verhalten zu Wasser, der Siedepunkt, das Verhalten zu Schwefelsäure und Alkohol und zu Eisenchlorid zeigten, dafs sie wirklich Nichts Anderes als Chloracetyl war.

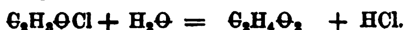
Die sauer reagirend gewordene Aetznatronlösung wurde mittelst Natron neutralisirt, zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit siedendem Alkohol behandelt und die Flüssigkeit filtrirt. Bei dem Erkalten des Filtrats schieden sich dicke Krystalle, rhombische Prismen, aus. Diese Krystalle liefsen bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und Alkohol den characteristischen Geruch des Essigäthers sich entwickeln; ihre wässerige Lösung gab bei Zusatz von Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung. Die Krystalle wurden mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen; die übergehende Flüssigkeit reagirte stark sauer und roch sehr deutlich nach Essigsäure. Diese Flüssigkeit wurde heifs mit Silberoxyd gesättigt und filtrirt; nach dem Erkalten schieden sich schöne nadelförmige Krystalle aus, deren Analyse der Formel $\Theta_2H_3Ag\Theta_2$ entsprechende Zahlen ergab:

Gefunden:	14,29 pC. C;	1,26 pC. H;	64,52 pC. Ag;
Berechnet:	14,37 „ „	1,79 „ „	64,67 „ „ .

Alle diese Thatsachen zusammen zeigen, dafs bei der Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf das Sumpfgas zunächst Chloracetyl entsteht, welches dann mit Wasser Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure bildet:



$$CH_4 + COCl_2 = C_2H_3OCl + HCl;$$



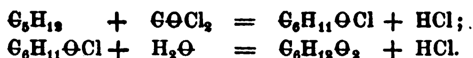
$$C_2H_3OCl + H_2O = C_2H_4O_2 + HCl.$$

Synthese der Capronsäure. — Amylwasserstoff giebt bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd Chlorcapronyl und Chlorwasserstoffsäure. Die Einwirkung geht unter denselben Bedingungen, wie sie für den vorhergehenden Fall beschrieben wurden, vor sich. In den gut abgekühlten Vorlagen verdichtete sich eine ölartige Flüssigkeit, welche, nachdem sie zur Verjagung von unangegriffen gebliebenem Amylwasserstoff im Wasserbad erwärmt worden war, keinen constanten Siedepunkt zeigte, was auf der Beimischung chlorhaltiger Substitutionsproducte des Amylwasserstoffs beruht. Um das Product rein zu erhalten, mufste ich die zwischen 115 und 140° übergegangene Portion nehmen und sie mit absolutem Alkohol behandeln, so dafs capronsaures Aethyl gebildet wurde. Die bei abermaliger Destillation bei 161 bis 163° übergehende Portion war eine Flüssigkeit von geringerem specifischem Gewicht als das des Wassers, stark aromatisch wie Capronsäure-Aether riechend, dessen Zusammensetzung sie auch bei der Analyse ergab :

gefunden :	66,27	pC.	C ;	11,22	pC.	H ;
berechnet :	66,66	„	„	11,11	„	„ .

Die Lösung in Aetzkali gab nach dem Eindampfen zur Trockne und Behandeln mit Schwefelsäure eine ölartige Flüssigkeit, die specifisch leichter als Wasser war und den characteristischen Geruch der Capronsäure besafs. Ich habe diese Flüssigkeit mit Aetzbaryt gesättigt und die so erhaltene Masse mit siedendem Alkohol behandelt; bei dem Erkalten der filtrirten Flüssigkeit erhielt ich nadelförmige, an der Luft matt werdende Krystalle, deren Baryumgehalt (gefunden 37,37 pC.) dem des capronsauren Baryts (berechnet 37,32 pC.) entsprach.

Es geht hieraus hervor, dafs bei der Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf Amylwasserstoff sich zuerst Chlorcapronyl bildet, welches seinerseits mit Wasser zu Capronsäure und Chlorwasserstoffsäure wird :



$$C_6H_{12} + COCl_2 = C_6H_{11}OCl + HCl;$$
$$C_6H_{11}OCl + H_2O = C_6H_{12}O_2 + HCl.$$

Diese Versuche ergeben ein allgemeines Verfahren zur Synthese der flüchtigen fetten Säuren. Man weifs aus den schönen Versuchen von Berthelot und Wurtz, dafs man, von den Elementen oder den einfachsten unorganischen und organischen Verbindungen ausgehend, durch Synthese verschiedene Kohlenwasserstoffe aus der Reihe C_nH_{2n+2} erhalten kann, aus welchen sich nun mittelst Chlorkohlenoxyd die verschiedenen Glieder aus der Reihe der fetten Säuren darstellen lassen.

Diese Versuche sind in Wurtz' Laboratorium ausgeführt.

Ueber Methoxysalylsäure;
vorläufige Notiz
von *Carl Graebe.*

Die neuesten Erfahrungen über die Isomerieen der aromatischen Säuren lassen voraussehen, dafs es eine Säure geben mufs, die zu der Salicylsäure in derselben Beziehung steht, wie die Anissäure zur Paraoxybenzoësäure. Dafs das Gaultheriaöl nicht diese Methoxysalylsäure ist, wie viele Chemiker noch heut zu Tage annehmen, sondern dafs es als Salicylsäuremethyläther aufgefafst werden mufs, wie diefs schon Kolbe und Lautemann *) ausgesprochen, geht aus dessen ganzem Verhalten hervor.

*) Diese Annalen CXV, 174.

Es war zu erwarten, dafs die Methoxysalylsäure durch Behandeln des Cahours'schen Methylsalicylsäuremethyläthers mit Kali entstehe. Trotz der Angabe Cahours' *), dafs sich hierbei Salicylsäure bilde, wurde der Versuch wiederholt. Es schied sich auf Zusatz von Salzsäure zu der alkalischen Flüssigkeit eine krystallinische Säure aus, die in der That Methoxysalylsäure und nicht Salicylsäure war.

Die *Methoxysalylsäure* krystallisirt in grofsen Tafeln. In kaltem Wasser ist sie wenig, in kochendem Wasser so wie in Alkohol und Aether leicht löslich. Ihre Lösung reagirt stark sauer, wird aber nicht wie die Salicylsäure durch Eisenchlorid gefärbt. Aus kohlensauren Salzen treibt sie die Kohlensäure aus. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 99°, der der Salicylsäure bei 159°. Sie läfst sich nicht unzersetzt destilliren, sondern zerfällt dabei zum Theil in Anisol und Kohlensäure. Die Analyse gab Zahlen, welche der Formel $G_8H_8\Theta_3$ entsprechen.

Auf dieselbe Weise, wie ich obige Säure erhalten habe, ist es mir auch gelungen die *Aethoxysalylsäure* aus dem von Cahours als Methylsalicylsäureäthyläther beschriebenen Körper zu erhalten. Diese Bildungsweise zeigt auf das Bestimmteste, dafs dieser Aether Aethoxysalylsäuremethyläther (Aethylsalicyläuremethyläther) ist und man die aus Gaultheriaöl und Kali entstehende Verbindung als Kaliumoxysalylsäuremethyläther aufzufassen habe.

Ich behalte mir vor, das Nähere über Darstellung und Eigenschaften dieser beiden neuen Säuren in einer ausführlichen Abhandlung mitzutheilen.

Erlenmeyer's Laboratorium in Heidelberg.

*) Diese Annalen XCII, 315.

Ueber die Verbindungen des Glycerins mit den Aldehyden;

von *Th. Harnitzky* und *N. Menschutkine* *).

Die einatomigen Alkohole bilden mit den Aldehyden Verbindungen, die unter dem Namen der Acetale bekannt sind. Diese Körper entstehen unter Elimination von Wasser; die Reaction hat statt zwischen 2 Mol. des einatomigen Alkohols und 1 Mol. Aldehyd. Die zweiatomigen Alkohole oder Glycole haben auch das Vermögen, mit den Aldehyden Verbindungen zu bilden, welche dem Acetal analog sind; man kennt nur Eine derselben, welche Wurtz unter der Bezeichnung Aethylen-Aethyliden-Oxyd beschrieben hat. Wir haben jetzt diese Gruppe von Verbindungen vervollständigt, indem wir die Verbindungen eines dreiatomigen Alkohols, des Glycerins, mit den Aldehyden gefunden haben, welche Verbindungen wir allgemein als *Glycerale* zu bezeichnen vorschlagen. Die Glycerale bilden sich gemäfs der Gleichung :



$$C_3H_8O_3 + \text{Aldehyd} - H_2O = \text{Glyceral.}$$



Acetoglyceral $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\\C_2H_4\end{matrix}\right\}O_3$. — Man erhitzt Glycerin **) und Essigsäure-Aldehyd in geschlossenen Röhren während 30 Stunden auf 170 bis 180°. Nach beendeter Einwirkung fractionirt man den Inhalt der Röhren und scheidet das zwischen 184 und 188° siedende Acetoglyceral für sich ab; die Analyse desselben entsprach der Formel $C_5H_{10}O_3$ (gefunden 50,40 pC. C und 8,72 pC. H; berechnet 50,84 pC. C und

---

*) Bulletin de la société chimique de Paris, 1865, III, 258.

**) Das Glycerin war vor der Anwendung einige Stunden lang auf 160° erhitzt, dann über Schwefelsäure unter der Glocke der Luftpumpe getrocknet worden.

8,47 pC. H). Die Dampfdichte wurde = 4,162 gefunden; die theoretisch berechnete ist = 4,088. — Das Acetoglyceral hat das spec. Gewicht 1,081 bei 0°. Es ist wenig löslich in Wasser, durch welches es ziemlich leicht zersetzt wird. Frisch destillirt ist es geruchlos, aber die Feuchtigkeit der Luft läfst bald den Geruch des Essigsäure-Aldehyds auftreten. Die reine Verbindung zersetzt sich theilweise an der Luft, und die Destillation weist dann die Gegenwart von Essigsäure-Aldehyd nach.

Valeroglyceral $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\\C_5H_{10}\end{matrix}\right\}O_3$. — Erhitzt man Glycerin mit Valeriansäure-Aldehyd, so bemerkt man, dafs die obere Schichte zunimmt. Nach 24stündigem Erhitzen auf 170 bis 180° tritt keine weitere Zunahme ein und die Einwirkung ist beendet. Durch Destillation des Inhalts der Röhren erhält man einen constant zwischen 224 und 228° siedenden Körper, das Valeroglyceral. Die Analyse ergab der Formel $C_8H_{16}O_3$ entsprechende Zahlen (gefunden 59,73 u. 59,26 pC. C und 10,45 u. 10,37 pC. H; berechnet 60,00 pC. C und 10,00 pC. H). Eine Bestätigung dieser Formel ergab die Bestimmung der Dampfdichte; diese wurde gefunden = 5,526, während die theoretisch berechnete = 5,544 ist. — Das Valeroglyceral ist unlöslich in Wasser, hat das spec. Gewicht = 1,027 bei 0°. Es besitzt einen sehr schwachen Geruch; durch die Feuchtigkeit der Luft wird es zersetzt und dann tritt der Geruch nach Valeriansäure-Aldehyd auf.

Benzoglyceral $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\\C_7H_6\end{matrix}\right\}O_3$. — Benzoësäure-Aldehyd wurde mit Glycerin auf 200° erhitzt, bis die obere Schichte nicht mehr zunahm. Die in der Röhre enthaltene Flüssigkeit war unter gewöhnlichem Druck nur theilweise destillirbar. Unter 20^{mm} Quecksilberdruck wurde eine ziemlich regelmäfsig bei

190 bis 200⁰ siedende Flüssigkeit aufgesammelt, deren Analyse Zahlen ergab, welche den nach der Formel $C_{10}H_{12}O_3$ sich berechnenden ziemlich nahe kommen (gefunden 65,28 pC. C und 6,70 H; berechnet 66,66 pC. C und 6,66 H). Die Verbindung wurde nicht rein erhalten; es wird immer etwas Glycerin mit übergerissen. — Das Benzoglyceral ist specifisch schwerer als Wasser, geruchlos; es wird durch Wasser sehr leicht zersetzt und entwickelt dann den Geruch nach Bittermandelöl.

Wenn man äquivalente Mengen Glycerin und Aldehyd nimmt, so gelingt es nicht, die ganze Menge des Aldehyds in Verbindung zu bringen. Wie bei der Aetherification der Alkohole gehen gleichzeitig zwei sich entgegengesetzte Reactionen vor sich : bei der einen verbinden sich das Glycerin und das Aldehyd unter Elimination von Wasser zu Glyceral; bei der anderen zersetzt das eliminirte Wasser das Glyceral.

Diese Untersuchungen zeigen, dafs die Aldehyde, welche einerseits mit den Säuren Verbindungen bilden, andererseits auch in Verbindung mit den ein- und den mehratomigen Alkoholen eingehen können Unter den letzteren Verbindungen sind die mit den einatomigen Alkoholen die beständigsten; die Glycerale verändern sich selbst an der Luft.

Wir beabsichtigen, die Untersuchung der Glycerale wie auch die der Acetale weiter fortzusetzen. — Die im Vorstehenden mitgetheilten Versuche sind in Wurtz' Laboratorium ausgeführt worden.

Ausgegeben den 17. October 1865.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXVI. Bandes zweites Heft.

Bestimmung von Schwefel, Chlor, Phosphor u. s. w. in organischen Substanzen;

von *L. Carius.*

Die Methode zur Bestimmung von Schwefel u. s. w. in organischen Substanzen, welche ich früher *) beschrieben habe, besitzt als wesentliche Eigenthümlichkeit die Anwendung des *zugeschmolzenen Rohres* und eines Oxydationsmittels in *saurer* Flüssigkeit. Bei dieser Methode kann natürlich das Oxydationsmittel je nach den Umständen variirt werden, worauf ich auch schon früher aufmerksam machte. Ich zog indessen früher in allen Fällen die Anwendung von Salpetersäure vor, weil sie die einfachsten analytischen Bestimmungen gestattet; daher suchte ich auch den Schwefel, der in der äthylschwefligen Säure und ähnlichen Körpern nicht direct völlig oxydirt wird, durch Neutralisation der durch Erhitzen erhaltenen, aus dem Rohr genommenen Lösung mit kohlensaurem Natron, Abdampfen und Schmelzen im Platingefäfs zu bestimmen. Ich habe bei der aufserordentlich grofsen Zahl von Bestimmungen des Schwefels, die in meinem Laborato-

*) Diese Annalen CXVI, 1.

rium nach dieser Methode ausgeführt sind, genügend Gelegenheit gehabt, mich von ihrer Vortrefflichkeit zu überzeugen *).

Die grofsen Vorzüge, welche die Methode der Oxydation im *zugeschmolzenen Rohre* vor anderen bekannten Methoden besitzt, machte es mir aber wünschenswerth, dieselbe auch denen zugänglich zu machen, welche das in vielen Fällen erforderliche Abdampfen und Schmelzen vermieden wünschen. Ich habe daher zur Auffindung eines solchen Weges meine früheren Versuche über die Oxydation organischer Substanzen in saurer Lösung wieder aufgenommen, und bin zu einem für alle Fälle genügenden Resultate gelangt.

Die vollständige Oxydation sehr beständiger organischer Substanzen gelingt aufser durch *jodsaures Silber und Schwefelsäurehydrat*, welches Oxydationsmittel hier leider ausgeschlossen bleibt, nur noch durch *chromsaures Kali* und *Salpetersäure* von 1,4 spec. Gewicht in zweckmäfsiger Weise. Der Grund hiervon liegt zum Theil darin, dafs das Oxydationsmittel entweder bei der gegebenen Temperatur (gegen 200°) theilweise gasförmig sein mufs, wie die Salpetersäure, oder dafs dasselbe, wie Schwefelsäurehydrat, auf die etwa entstandenen organischen Gase eine stark absorbirende Wirkung äufsern mufs; daher wirkt chromsaures Kali und eine nur zur Abscheidung der Chromsäure genügende Menge Salpetersäure sehr unvollständig. Jodsaures Silber und Sal-

---

*) P. Griefs bemerkt (Zeitschrift für Chemie und Pharmacie 1864, 538), alle Versuche, den Schwefel in der Verbindung $\Theta_{14}H_{10}S\Theta_8$ nach meinen Angaben zu bestimmen, seien erfolglos geblieben. Persönlichen Mittheilungen zufolge hat er aber die Substanz nur mit Salpetersäure im Rohr erhitzt, nicht auch das Product dieser Erhitzung neutralisirt, verdampft und geschmolzen. Hätte er letzteres gethan, so würde er sicher richtige Resultate erhalten haben.

petersäure lassen sich nicht benutzen, weil sie häufig die Bildung sehr beständiger jodhaltiger organischer Körper veranlassen können.

Erhitzt man zweifach-chromsaures Kali und überschüssige Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht für sich, so entwickelt sich schon bei 100° langsam etwas Sauerstoffgas aus der Chromsäure; ist aber eine organische Substanz zugleich vorhanden, so entsteht beim Erhitzen salpetrige Säure, die beim Erkalten des Rohres völlig wieder verschwindet, wenn sonst nicht zu wenig Chromsäure vorhanden war. Daraus geht hervor, dafs es auch hier hauptsächlich die Salpetersäure ist, welche die Oxydation ausführt, dafs die dabei entstandene salpetrige Saure aber besonders beim Erkalten von der noch unzersetzten Chromsäure wieder in Salpetersäure verwandelt wird. Letzterer Umstand ist für die Methode von grofser Wichtigkeit, indem er verhütet, dafs durch die gasförmigen Reductionsproducte der Salpetersäure ein zu starker Druck auf die Röhrenwände ausgeübt wird, so dafs, während bei Anwendung von Säure von 1,4 spec. Gew. allein nur bei grofser Vorsicht auf 200° erhitzt werden darf, bei Anwendung von zweifach-chromsaurem Kali und Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht nur ein *schlecht* hergerichtetes Rohr bei 200 bis 250° explodirt.

Zur Ausführung der Oxydation wendet man durch Umkrystallisiren sicher gereinigtes zweifach-chromsaures Kali in solchem Verhältnifs an, dafs es bei der Oxydation der organischen Substanz salpetersaures Kali und salpetersaures Chromoxyd bildend in kleinem Ueberschufs vorhanden ist; ein sehr grofser Ueberschufs erschwert die Entfernung der Chromsäure nach der Oxydation, ein nicht genügender Zusatz macht die völlige Oxydation zweifelhaft.

$Cr_4K_2\Theta_7$ liefern also : Θ_3 = 297,2 : 48.

Von der Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht *) scheint etwa das 3- bis 4fache Gewicht des angewandten chromsauren Salzes zu genügen, ein gröfserer Ueberschufs indessen durchaus unschädlich zu sein.

Die Herrichtung, Erhitzung und das Oeffnen des zugeschmolzenen Rohres geschieht genau so, wie ich es früher schon beschrieben habe. Man erhält nach der Oxydation eine braungrüne Flüssigkeit, die im Becherglase auf ihr 8- bis 10faches Volum verdünnt wird. — Hat man in dieser Flüssigkeit Schwefelsäure zu bestimmen, so wird darin durch Chlorbaryum eine Fällung hervorgebracht, welche eine grofse Menge von chromsaurem neben dem schwefelsauren Baryt enthält, welcher letztere sich weder durch Digestion mit Salzsäure, noch durch Behandlung mit Reductionsmitteln sicher von ersterem befreien läfst. Diesem Uebelstande kann man sicher entgehen, wenn man die verdünnte Flüssigkeit mit etwas Aethylalkohol versetzt **), und darauf etwa eine Stunde lang erwärmt. Die Reduction der Chromsäure ist ganz vollständig, und die Oxydationsproducte des Alkohols schaden für keine Bestimmung. Die Flüssigkeit ist nach der Reduction rein chromviolett gefärbt und Ammoniak fällt daraus *violettes* Chromoxydhydrat, dessen Entstehung durch die Gegenwart der Salpetersäure bedingt scheint. Der aus der erhaltenen Flüssigkeit gefällte schwefelsaure Baryt ist völlig frei von Chrom.

Die im Vorhergehenden beschriebene Abänderung der früher von mir angegebenen Methode ist schon seit etwa 2 Jahren in sehr zahlreichen Fällen in meinem Laboratorium

---

*) Die Salpetersäure dieser Concentration (etwa 50 pC. $NH\Theta_3$) ist besonders rein im Handel.

**) Ich wende im Allgemeinen 5 bis 10 CC. Alkohol an.

angewandt; ich mache sie erst jetzt bekannt, da ich eine *völlige* Sicherheit für ihre Brauchbarkeit zu haben wünschte. Als analytische Belege für dieselbe gebe ich die Resultate der Analyse einiger besonders zu diesem Zweck rein dargestellter Verbindungen.

Aethylschwefligsaures Kupfer bei 120° getrocknet = $C_2H_5CuS\Theta_3, \Theta H_2$ *). Die Analysen 1 und 2 wurden nach der neuen Abänderung der Methode unter Anwendung der *fünffachen* Menge der Substanz an chromsaurem Kali, Analyse 3 wie früher durch Erhitzen im Rohr, Neutralisiren, Abdampfen und Schmelzen ausgeführt:

	Angewandt	Schwefels. Baryt	Kupferoxyd
1.	0,4060	0,5967	—
2.	0,3427	0,4972	—
3.	0,5042	0,7360	0,1253.

	Gefunden			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_2H_5CuS\Theta_3, \Theta H_2$
Schwefel	20,18	19,93	20,04	20,16 pC.
Kupfer	—	—	19,85	19,97 „

Phenylschwefligsaures Natron bei 160° getrocknet = $C_6H_5NaS\Theta_3$ unter Anwendung der 9- bis 10fachen Menge chromsauren Kali's:

	1.	2.	3.
Angewandt	0,2440	0,1957	0,2527
Schwefels. Baryt	0,3162	0,2523	0,3274.

	1.	2.	3.	Berechnet für $C_2H_5NaS\Theta_3$
Schwefel	17,80	17,70	17,79	17,77 pC.

Sulfobenzid $C_{12}H_{10}S\Theta_2$; 0,2655 Grm. Substanz gaben 0,2822 schwefelsauren Baryt = 14,60 pC. Schwefel; berechnet 14,68 pC.

---

*) Das krystallisirte Salz $(C_2H_5CuS\Theta_3)_2, (\Theta H_2)_5$ soll nach älteren Angaben bei 120° $(\Theta H_2)_2$ verlieren; ich habe gefunden, daſs es bei 120° $(\Theta H_2)_3$ verliert und gebe daher die Bestimmung des Kupfers mit an.

Verbindung $C_{14}H_8SO_8$ von P. Griefs *) :

	1.	2.
Angewandt	0,2504	0,1682
Schwefels. Baryt	0,1758	0,1178.

	1.	2.	Berechnet für $C_{14}H_{10}SO_8$
Schwefel	9,64	9,62	9,52.

Ueber die Bestimmung anderer Elemente habe ich dem Angeführten nur wenig hinzuzufügen. Sie geschieht in der durch die Oxydation erhaltenen Flüssigkeit nach den gewöhnlichen Regeln der Analyse für diese Elemente. Leider wird indessen zuweilen die leichte Ausführung solcher Bestimmungen durch die Gegenwart des Chromoxydes beeinträchtigt. Diefs ist z. B. besonders der Fall bei Bestimmung des Phosphors, wo sich die durch Oxydation entstandene Phosphorsäure nach den bekannten Methoden nicht hinreichend genau bestimmen läfst, und auch ihre Trennung von dem Chromoxyd zu umständlich ist. Für Bestimmung des Phosphors ist aber die Methode der Oxydation im zugeschmolzenen Rohre besonders empfehlenswerth, da dieselbe allein eine Verunreinigung der phosphorsauren Ammoniakmagnesia vermeidet.

Alle bis dahin untersuchten Körper lassen ihren Gehalt an Phosphor durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäure allein sicher als Phosphorsäure bestimmen. Sollte daher eine solche Verbindung zugleich Schwefel oder ein anderes Element enthalten, in einer Form, worin dasselbe einen Zusatz von chromsaurem Kali bei der Oxydation

*) Ich spreche hiermit Herrn P. Griefs meinen besten Dank aus für die Freundlichkeit, mit der er mir zweimal von der schwierig darstellbaren Verbindung mittheilte. Die Analyse der ersten Sendung ergab im Mittel etwa 0,3 pC. Schwefel zu wenig, die der zweiten ist oben angeführt.

erforderlich machte, so würde der beste Weg sein, den Phosphor durch Oxydation mit Salpetersäure allein zu bestimmen, und, falls man das Abdampfen und Schmelzen auch hier vermeiden will, zur Bestimmung von Schwefel u. s. w. einen neuen Versuch unter Anwendung von chromsaurem Kali und Salpetersäure anzustellen.

Die Erfahrung hat gezeigt, dafs die organischen Verbindungen, welche ihren Gehalt an Schwefel nicht leicht, z. B. durch Salpetersäure, in Schwefelsäure verwandeln lassen, solche sind, welche durch Verbindung von Sulfiden oder Sulfhydraten organischer Radicale mit Sauerstoff oder Chlor u. s. w. entstehen. Ich hielt daher eine ähnliche gröfsere Beständigkeit gegen Oxydationsmittel auch bei solchen Körpern für möglich, die wir als Verbindungen organischer Radicale mit Phosphor oder anderen Elementen ansehen, oder deren weiteren Verbindungen mit Sauerstoff, Chlor u. s. w.

Aus diesem Grunde habe ich den Versuch gemacht, Teträthylphosphoniumjodür durch Oxydation mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre zu analysiren. Die Bestimmung des Jods gelingt auf diese Weise sehr leicht und völlig sicher; der Phosphor wurde aber selbst bei Anwendung von Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht und bei 200° nur zum kleinen Theil als Phosphorsäure erhalten. Eben so wenig liefs sich auf diese Weise der Phosphor im Triäthylphosphinoxyd bestimmen.

Das einzige Oxydationsmittel zum Zwecke der Analyse dieser Körper, welches ich geeignet gefunden habe, ist jodsaures Silber und Schwefelsäurehydrat, bei dessen Anwendung eine Temperatur von 180° zur vollständigen Oxydation genügt, und die Bestimmung der Phosphorsäure sehr einfach ist. — Die Ausführung eines solchen Versuches ist folgende: Man bringt die in einem sehr dünnwandigen Glaskügelchen eingeschmolzene und gewogene Substanz in ein 150 bis 200 MM.

langes, unten zugeschmolzenes Stück Verbrennungsrohr, füllt das jodsaure Silber und etwa dessen doppeltes Volum reines Schwefelsäurehydrat dazu, zieht das Rohr vor der Lampe in der von mir früher beschriebenen Weise aus, schmilzt zu und erhitzt nach dem Zerschellen des Glaskügelchens. Die Menge des angewandten jodsauren Silbers mufs mindestens $^1/_5$ mehr betragen, als zur Oxydation nach dem Verhältnifs $JAg\Theta_3 = JAg + \Theta_3$ nöthig wäre, da sich sonst Jodwasserstoff und dessen Zersetzungsproducte mit Schwefelsäure bilden könnten. Soll nur die Phosphorsäure bestimmt werden, so bringt man den Inhalt des wieder erkalteten Rohres, dessen Spitze man vorher aufblasen liefs, in kaltes Wasser, filtrirt, nachdem Alles fein vertheilt ist, von dem ungelöst Gebliebenen ($JAg\Theta_3$, JAg und Glassplitter) ab, erhitzt das Filtrat unter Zusatz von wenig schwefliger Säure, filtrirt von dem dabei aus dem gelöst gewesenen jodsauren Silber entstandenen Jodsilber ab, und fällt endlich wie gewöhnlich aus dem durch Verdampfen concentrirten Filtrat die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniakmagnesia. — Ich brauche kaum hinzuzufügen, dafs man diese Bestimmung des Phosphors mit der des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs verbinden kann, indem man dabei im Allgemeinen verfährt, wie von Ladenburg *) für die Bestimmung der letzteren Elemente durch *Oxydation im zugeschmolzenen Rohre* beschrieben ist. Zu diesem Zwecke bestimmt man in dem nach dem Vermischen des Röhreninhaltes mit Wasser und gelindem Erwärmen, bis alles Jod wieder in jodsaures Silber und Jodsilber übergegangen ist, erhaltenen unlöslichen Rückstande den Sauerstoff durch Titrirung mit Jodlösung, sammelt das aus dem Filtrate von jenem unlöslichen Rückstande durch Zusatz von schwefliger Säure wie oben angegeben erhaltene

*) Diese Annalen CXXXV, 1.

Jodsilber, wägt dasselbe und bringt den ihm zur Bildung von jodsaurem Silber entsprechenden Sauerstoff als solchen bei der Oxydation *nicht verbrauchten* mit in Rechnung, da derselbe von dem in Lösung gegangenen Theile des überschüssigen jodsauren Silbers herrührt.

Ich führe hier die Resultate einer solchen vollständigen Analyse an, welche zeigen, dafs die Bestimmung des Phosphors sehr genau, die der übrigen Elemente aber weniger gut ausfällt. Der einzige Grund davon ist, dafs wegen der gröfseren Menge Substanz auch eine gröfsere Menge von jodsaurem Silber und Schwefelsäurehydrat angewandt werden mufs, und so die Austreibung der Kohlensäure aus dem Oxydationsproduct erschwert wird.

Triäthylphosphinoxyd, $\Theta P(\mathrm{C}_2H_5)_3$, nach der in einer folgenden Notiz beschriebenen neuen Methode erhalten und gereinigt.

Angewandt : 0,1632 Grm. Substanz ; 3,0378 $JAg\Theta_3$.

Gewicht des zugeschmolzenen Rohres = J = 55,9438

Gewicht des Rohres nach Entfernung der $\mathrm{C}\Theta_2$ = 55,6242

Gefundene Kohlensäure = 0,3196.

n = 5; t′ = 3; t = 66,4; α = 0,004179 *); JAg = 0,0822, Ag = 0,0078. Daher verbrauchter Sauerstoff = O_v = 0,4082.

$(J - \mathrm{C}\Theta_2) - J(-A + O_v)$ = 0,2518 Phosphorsäure + Wasser; gefundene pyrophosphorsaure Magnesia 0,1846; also Phosphorsäure 0,0861 und Wasser 0,1657. Sauerstoff in den gefundenen Oxyden 0,4283 − O_v = 0,0201 Sauerstoffgehalt der Substanz.

	Gefunden	Berechnet für $\Theta P(\mathrm{C}_2H_5)_3$
Kohlenstoff	53,40	53,73
Wasserstoff	11,28	11,19
Sauerstoff	12,31	11,94
Phosphor	23,03	23,14
	100,02	100,00.

*) Ich setze voraus, dafs die Bezeichnungen n, t′, t und α in derselben Bedeutung, wie sie Bunsen ursprünglich für die Rechnungselemente der Jodtitrirung gebrauchte, allgemein verständlich sind.

Die Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Körpern durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohre führte ich anfänglich unter Anwendung von Salpetersäure allein aus. Später *) schlug ich vor, festes salpetersaures Silber gleich bei der Oxydation zuzusetzen und das gebildete Chlorsilber u. s. w. mit den Glassplittern des Kügelchens zusammen zu wägen.

Bei allen wasserstoffreicheren organischen Körpern, wahrscheinlich allen bekannten Chlorverbindungen der s. g. Fettkörperklasse, ist diese Methode eine absolut *sichere* und liefert sehr genaue Resultate. Die Chlor- u. s. w. Verbindungen der s. g. aromatischen Körper, z. B. Chlorbenzol und ähnliche dagegen geben nur bei sehr hoher Temperatur alles Chlor als Chlorsilber ab, und auch dann bleiben oft Spuren organischer Substanz unzersetzt. Ich schlug daher schon vor, bei diesen Körpern zweifach-chromsaures Kali und Salpetersäure (am besten von 1,4 spec. Gew.) und den Zusatz von salpetersaurem Silber anzuwenden. Ich habe keine Verbindung gefunden, die unter diesen Umständen nicht mindestens bei 200° völlig oxydirt würde. In Chlorbenzol, Perchlorchinon und ähnlichen läfst sich völlig sicher und sehr genau das Chlor bestimmen. Es ist aber eine Vereinfachung des Versuches dadurch möglich, dafs man das dem Chlorsilber fast stets beigemengte chromsaure Silber nicht durch Waschen mit heifsem Wasser entfernt, sondern den im Becherglase stark mit Wasser verdünnten Röhreninhalt in derselben Weise mit *Alkohol* behandelt, wie ich oben bei Bestimmung des Schwefels angab. Das Chlorsilber wird so völlig rein erhalten.

---

*) Verhandlungen des naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg II, 126; auch Jahresber. f. 1861, 833.

Bei jodhaltigen Körpern mufs endlich noch eine weitere Vorsicht beachtet werden. Erhitzt man einen solchen mit ziemlich grofsem Ueberschufs an chromsaurem Kali auf gegen 200°, so wird dann nicht hinreichend salpetrige Säure gebildet, dafs diese die Bildung von *Jodsäure* verhindern könnte; letztere tritt nie auf, wenn Salpetersäure allein oder diese und eine geringere Menge chromsauren Kali's angewandt wurden. Hat man daher eine jodhaltige Substanz unter Zusatz von chromsaurem Kali oxydirt, so ist es in allen Fällen erforderlich, wegen der Löslichkeit des jodsauren Silbers, der verdünnten sauren Lösung etwas schweflige Säure *) zuzusetzen; dadurch wird die überschüssige Chromsäure und ebenso die etwa gebildete Jodsäure reducirt, und alles etwa als jodsaures Salz gelöste Jod als Jodsilber abgeschieden; ein Zusatz von Alkohol ist überflüssig. Als Beispiel führe ich die Analyse von Jodphenyl, $J\Theta_6H_5$, an, welches von Herrn Dr. H. Peltzer **) in meinem Laboratorium nach einer neuen Reaction in völlig reinem Zustande erhalten ist. Diese Verbindung bedarf zur Oxydation der Erhitzung auf 200° mit überschüssigem zweifach-chromsaurem

---

*) Eine Bildung von Schwefelsilber ist in der salpetersauren Lösunng nicht zu befürchten.

**) Herr Dr. H. Peltzer hat mich gebeten, hier eine vorläufige Mittheilung über die von ihm aufgefundene neue Reaction zu machen. Er beschäftigt sich mit Untersuchung der Einwirkung von *Chlor-*, *Brom-* oder *Jodsäure* in wässeriger Lösung auf organische Körper. Kohlenwasserstoffe wie Benzol werden von diesen Säuren dabei zum Theil völlig zu Kohlensäure und Wasser oxydirt, während das Chlor, Brom oder Jod an die Stelle von 1 Atom ebenfalls als Wasser fortgenommenen Wasserstoffs eintritt, und so z. B. das oben erwähnte Monojodbenzol, $J\Theta_6H_5$, entsteht. Die Reaction ist wahrscheinlich :



$$(JH\Theta_3)_6 + (\Theta_6H_6)_7 = (\Theta\Theta_2)_6 + (\Theta H_2)_9 + (J\Theta_6H_5)_6.$$

Herr Dr. Peltzer ist aufserdem mit dem Studium der wie es scheint sehr interessanten Umsetzungen der erhaltenen Körper beschäftigt.

Kali und Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. (bei Gegenwart von salpetersaurem Silber). Die erste Analyse ergab trotzdem zu wenig Jod, bis die Gegenwart von Jodsäure in der abfiltrirten Lösung gefunden und dann weitere Analysen in der beschriebenen Weise angestellt wurden.

0,2675 Substanz gaben 0,2658 Jodsilber und 0,0199 metallisches Silber, entsprechend 62,42 pC. Jod; die Formel JG_6H_5 verlangt 62,23 pC. Jod.

Nach den im Vorigen beschriebenen Abänderungen und nach der so günstig ausgefallenen Untersuchung von Herrn Dr. Ladenburg über Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, deren Ausdehnung auf stickstoffhaltige Substanzen durch Dr. Ladenburg wohl ohne Zweifel ebenfalls gelingen und auch die gleichzeitige Bestimmung des Stickstoffs gestatten wird, glaube ich zunächst die Aufgabe erfüllt, welche man der Methode der Oxydation in saurer Flüssigkeit im zugeschmolzenen Rohre stellen kann. Die Methode empfiehlt sich vor allen bekannten durch gröfsere Sicherheit und meist erhebliche Zeitersparnifs.

Ich habe in meiner ersten Mittheilung über die Oxydation organischer Körper im geschlossenen Rohre in saurer Lösung die Hoffnung ausgesprochen, auf diesem Wege die Bestimmung von G, H, Θ und N in einen gasometrischen Versuch verwandeln zu können. Auch jetzt glaube ich noch, dafs darin ein grofser Fortschritt liegen könnte, vorausgesetzt indessen, dafs die Methode eine *allgemein* verwendbare sein würde. Letzteres und eine durchaus nothwendige Einfachheit der Ausführung scheinen sich aber noch nicht erreichen zu lassen. Von welcher Wichtigkeit die beiden letzten Anforderungen sind, zeigt auffallend, dafs dieselben von der allgemein gebräuchlichen Methode der Elementaranalyse, wie sie durch v. Liebig eingeführt wurde, besonders durch Wägung des Kohlenstoffs, in hohem Grade er-

füllt werden. Durch diese Vorzüge hat letztere Methode vorzüglich ihren bedeutenden Einflufs auf die Entwickelung der organischen Chemie ausgeübt, und wird durch dieselben mindestens für lange noch unentbehrlich sein.

Heidelberg, 27. Juni 1865.

Ueber die Einwirkung des Chlorjods auf organische Substanzen;

von *Maxwell Simpson* *).

In einer früheren Mittheilung **) habe ich angegeben, dafs das Chlorjod sich direct mit Aethylen- und Propylengas vereinigt. Ich habe seitdem festgestellt, dafs es sich auch direct mit denjenigen Radicalen vereinigt, welche sowohl ein- als dreiatomig sind. Die Jodverbindung des Allyls und die Bromverbindung des Aldehydens, welche eine solche Atomicität besitzen, waren die von mir für diese Versuche ausgewählten Körper.

Einwirkung des Chlorjods auf Allyljodid. — Um diese beiden Körper sich vereinigen zu lassen, war es nur nöthig, sie zu mischen und zu schütteln. Das Chlorjod wurde in der Form einer wässerigen Lösung angewendet. Während des Schüttelns erwärmte sich das Gemische und nahm, durch das Freiwerden von Jod, eine dunkele Farbe an. Zur Vervollständigung der Einwirkung wurde es während kurzer Zeit über der Lampe mäfsig erhitzt. Auf diese Art wurde eine dunkele ölige Flüssigkeit erhalten, welche von dem

*) Proceedings of the London Royal Society XIII, 540.

**) Diese Annalen CXXVII, 372.

überschüssigen Chlorjod getrennt, mit verdünnter Kalilösung und dann mit reinem Wasser gewaschen und destillirt wurde; fast die ganze Menge der Flüssigkeit ging zwischen 190 und 215° C. über. Da zwischen 205 und 210° C. ein sehr beträchtlicher Antheil überdestillirte, wurde derselbe für sich aufgefangen und, nach vorgängiger Entfärbung durch Schütteln mit Quecksilber, analysirt; die hierbei erhaltenen Zahlen entsprechen genügend den nach der Formel $C_6H_5Cl_2J$ sich berechnenden :

	berechnet		gefunden
C_6	36	15,06	15,49
H_5	5	2,09	2,25
Cl_2	71	29,70	—
J	127	53,15	—
	239	100,00.	

Dafs der Kohlenstoffgehalt zu grofs gefunden wurde, erklärt sich aus der in geringem Grade bei der Destillation der Flüssigkeit eingetretenen Zersetzung, welche durch das Freiwerden von Jod bezeugt wurde.

Ich schlage vor, diesen Körper als *Jodobichlorallyl* zu bezeichnen. Er ist ein farbloses Oel, unlöslich in Wasser, süfs und beifsend schmeckend. Die folgende Gleichung erläutert die Reaction, bei welcher dieser Körper entsteht; es ist einer der Fälle, bei welchen Addition und gegenseitige Umsetzung stattfinden :



$$C_6H_5J + 2\,ClJ = C_6H_5Cl,\ ClJ + JJ.$$

Ein Aequivalent Chlorjod wandelt durch gegenseitige Umsetzung das Allyljodid zu Allylchlorid um, und mit dem letzteren vereinigt sich das zweite Aequivalent Chlorjod direct.

Einwirkung des Chlorjods auf Aldehydenbromid. — Ein Gemisch von 1 Vol. Aldehydenbromid und 2 Vol. Chlorjod wurde in einer zugeschmolzenen Röhre etwa zwei Stunden lang auf 100° C. erhitzt. Die Röhre wurde dann geöffnet,

das überschüssige Chlorjod entfernt, und das entstandene dunkelgefärbte Oel mit verdünnter Kalilösung gewaschen und destillirt. Die ganze Menge der Flüssigkeit ging zwischen 175 und 200° C. über, wobei zugleich eine geringe Zersetzung unter Freiwerden von Jod statt hatte. Der zwischen 190 und 200° übergehende Antheil wurde für sich aufgesammelt und nach dem Entfernen des freien Jods durch Schütteln mit Quecksilber analysirt; die bei der Analyse gefundenen Zahlen kommen den nach der Formel C_4H_8BrClJ sich berechnenden hinreichend nahe, um keinen Zweifel darüber zu lassen, dafs diese Formel die richtige ist:

	berechnet		gefunden
C_4	24,0	8,90	9,47
H_8	8,0	1,10	1,48
Br	80,0		
Cl	35,5	90,00	91,00
J	127,0		
	269,5.		

Dieser Körper wird, wie ich glaube, als *Jodochlorbromaldehyden* zu bezeichnen sein. Er ist ein farbloses Oel, unlöslich in Wasser und wie der vorhergehende Körper süfs und beifsend schmeckend. Er entsteht durch directe Addition von 1 At. Chlorjod zu 1 At. Aldehydenbromid.

Ich habe auch Versuche angestellt über die Einwirkung des Chlorjods auf Allylcyanid, in der Erwartung, den Körper C_6H_5CyClJ und aus diesem durch Behandeln mit Kali die Säure $C_8H_8O_8$ zu erhalten. Meine Erwartungen gingen jedoch nicht in Erfüllung. Erhitzt man jene Substanzen zusammen so wie in den vorhergehenden Fällen, so wird der ganze Jodgehalt des Chlorjods in Freiheit gesetzt, und bei dem Eindampfen der Flüssigkeit erhielt ich an der Stelle eines ölartigen Körpers ein Gemisch von Chlorammonium und einer organischen Säure, vermuthlich Crotonsäure.

Die bei diesen und bei meinen früheren Versuchen mit Aethylen- und Propylengas angewendete Chlorjodlösung wurde bereitet durch Einleiten eines Stromes von Chlorgas in 1600 Grains Wasser, worin 700 Grains Jod suspendirt waren. Das Gemische wurde kalt gehalten und während des Einleitens des Gases wiederholt umgeschüttelt; das Einleiten des Gases wurde unterbrochen, als alles Jod, bis auf eine Spur desselben, gelöst war.

Es ist sehr wahrscheinlich, dafs auch das Acetylenbromid ($C_4H_2Br_2$) und ähnliche nicht gesättigte Körper direct mit Chlorjod vereinigt werden können.



Ueber die Formel des flüssigen Chlorcyans; von *G. Salet* *).

Wurtz hat vor 18 Jahren **) ein bei + 15,5° siedendes, bei — 5 bis — 6° erstarrendes Chlorcyan beschrieben, welchem er zuerst die Formel Cy_2Cl_2 beilegte. Diese Formel findet man jetzt in allen Lehrbüchern, obgleich Wurtz später an ihrer Stelle die einfachere Formel CyCl gab ***), auf Grund einer niemals veröffentlichten Bestimmung der Dampfdichte.

Er hat mich veranlafst, diese Dampfdichte noch einmal für eine möglichst reine Substanz zu bestimmen, um die bezüglich der Formel etwa noch vorhandenen Zweifel zu beseitigen. Das flüssige Chlorcyan wurde durch längeres Zusammenstellen mit überschüssigem Quecksilberoxyd von

*) Compt. rend. LX, 535.

**) Vgl. diese Annalen LXIV, 308. *D. R.*

***) Journ. de Pharmacie XX, 14; 1851 (diese Annalen LXXIX, 280).

jeder Spur Cyanwasserstoffsäure befreit, dann über Quecksilberoxyd destillirt und wiederholt mittelst Chlorcalcium getrocknet; es siedete bei + 15,5°. Die Dampfdichte wurde nach Gay-Lussac's Verfahren bei 55° und von 10 zu 10° bis zu 95° bestimmt. Sie zeigt keine Unregelmäfsigkeiten und wurde = 2,13 gefunden, mit der theoretisch sich berechnenden 2,1295 fast genau übereinstimmend. Serullas' gasförmiges Chlorcyan, welchem man gleichfalls die Formel CyCl beilegt, würde mit diesem Körper ein sonderbares Beispiel von Isomerie abgeben.

Die Heilquellen von Alveneu, Tiefenkasten und Solis, nebst dem neuen Brückensäuerling von Tarasp im Kanton Graubünden;

von Dr. *A. v. Planta* *).

Nachdem die günstigen analytischen Resultate der Heilquellen von St. Moritz und Tarasp-Schuls daselbst grofsartige Badeétablissements in's Leben gerufen haben, die an Eleganz nach allen Seiten hin die Concurrenz aushalten, so mag es nicht ohne Interesse sein, eine neue Gruppe von Quellen kennen zu lernen, die, in ihrer Zusammensetzung wesentlich von jenen abweichend, einer ebenfalls schönen Zukunft entgegensehen und gleichzeitig ein Bild liefern des aufserordentlichen Reichthums, den ein kleines Land an solchen Mineralschätzen besitzt. Alle drei erstgenannten Quellen liegen auf der vielfach von Touristen betretenen

*) Die Heilquellen von Alveneu, Tiefenkasten, Solis im Kanton Graubünden von Dr. A. v. Planta-Reichenau; Chur, Druck der Officin von G. A. Pradella 1865. Ferner: Die Heilquellen und die Mineralbäder von Tarasp-Schuls von Dr. Killias; Chur, bei Pradella 1865.

Wallfahrtslinie nach den Gletschern des Engadins, um Tiefenkasten herum, wenige Stunden von Chur entfernt. Sie sind sämmtlich gut gefafst.

I. *Die Schwefelquelle von Alveneu.*

Die Schwefelquelle von Alveneu zeigte bei einer wechselnden Lufttemperatur von + 2,5° R. bis + 0,5° R. eine constante Temperatur von 6,5° R. (= 8,1° C.). Das spec. Gew. fand ich ganz gleich wie seinerzeit Prof. Löwig zu 1001,30. Die Wassermenge ist aufserordentlich grofs und beträgt 515 Liter per Minute = 343 eidgenössische Maafs. Um mit Gabriel Ruesch zu sprechen : bald genügend, ein Mühlrad zu treiben.

Bei der qualitativen Prüfung fand sich kein kohlensaures Natron, eben so wenig schweflige und unterschweflige Säure, sowie kein Jod, Brom, Mangan, Baryt, Strontian. — Bei der quantitativen Analyse wurde die Bestimmung des Schwefelwasserstoffes sowohl mittelst Jodlösung als auch arseniger Säure ausgeführt und waren die Resultate vollkommen übereinstimmend. Die Schwefelsäure bestimmte ich sowohl aus dem Filtrat des Schwefelarsens, wie auch direct im Wasser nach dem Ansäuern und Erwärmen desselben (das Mineralwasser enthält kein Schwefelalkali).

Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet.

Fixe Bestandtheile :	In 1000 Theilen	Im Pfund zu 7680 Gran
Schwefelsaures Natron	0,0199	0,1528
Chlornatrium	0,0014	0,0107
Schwefelsaures Kali	0,0101	0,0775
Schwefelsaure Magnesia	0,1392	1,0690
Schwefelsaurer Kalk	0,9545	7,3305
Kohlensaure Magnesia	0,1335	1,0252
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0008	0,0061
Phosphorsaure Thonerde	0,0047	0,0360
Kieselsäure	0,0038	0,0291
Summe der festen Bestandtheile	1,2679	9,7369
direct gefunden	1,2565	9,6499
Kohlensäure mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbunden . . 0,0702 0,5391		
Kohlensäure wirklich frei 0,0227 0,1743		
Summe : s. g. freie Kohlensäure	0,0929	0,7134
Schwefelwasserstoff	0,001338	0,010275

Gasförmige Bestandtheile :	In 1000 Theilen	Im Pfund = 7680 Gran
Freie und halbfreie Kohlensäure . . .	0,0929	0,7134
Wirklich freie Kohlensäure	0,0227	0,1743
Schwefelwasserstoff	0,001338	0,010275

Auf Volumina berechnet beträgt in 1000 Grm. Wasser bei 0,76 M. Druck und Quelltemperatur 8,1° C. :

Freie und halbfreie Kohlensäure	48,2738 CC.
Wirklich freie Kohlensäure	11,7946 CC.
Schwefelwasserstoff.	0,904194 CC.

Im Pfund = 32 Cubikzoll bei Quelltemperatur und Normaldruck :

Freie und halbfreie Kohlensäure	1,5447 Cubikzoll
Wirklich freie Kohlensäure	0,3774 Cubikzoll
Schwefelwasserstoff.	0,028934 Cubikzoll.

II. *Tiefenkastener St. Petersquelle.*

Diese Quelle war schon 1747 bekannt und vielfach benutzt, blieb jedoch einen Zeitraum von über 100 Jahre verschüttet. Sie ist gegenwärtig sehr gut gefafst und entspringt der Formation des sogenannten Bündtnerschiefers am Eingange in die Albulaschlucht bei Tiefenkasten. Temperatur = 8° R. (10° C.) bei einer Luftwärme von 5° R. und 4,5° R. des Flusses. Die Wassermenge beträgt 60000 CC. per Minute = 40 eidgenössische Maafse. Spec. Gew. = 1004,53 bei 11° C. Aufser den in der quantitativen Analyse ersichtlichen Bestandtheilen fand ich noch Spuren von Baryt, Strontian, Lithium, Thonerde, Mangan und Jod. Das eingekochte Wasser reagirt nicht alkalisch.

Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet.

Fixe Bestandtheile :	In 1000 Theilen	Im Pfund = 7680 Gran
Chlornatrium	0,5876	4,5127
Schwefelsaures Natron	2,2880	17,5718
Schwefelsaures Kali	0,1149	0.8924
Schwefelsaure Magnesia	0,2145	1,6473
Schwefelsaurer Kalk	0,1742	1,3378
Kohlensaurer Kalk	1,0560	8,1100
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0212	0,1628
Kieselsäure	0,0378	0,2903
	4,4942	34,5251
Kohlensäure mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbunden : 0,4726 3,6295		
Kohlensäure wirklich frei : 1,2644 9,7105		
Summe : s. g. freie Kohlensäure . . .	1,7370	13,3400

Gasförmige Bestandtheile :	In 1000 Theilen	Im Pfund zu 7680 Gran
Freie und halbfreie Kohlensäure	1,7370	13,3400
Wirklich freie Kohlensäure	1,2644	9,7105

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quelltemperatur 8° R. (= 10° C.) und Normalbarometerstand :

	In 1000 Grm.	Im Pfund = 32 Cubikzoll
Freie und halbfreie Kohlensäure .	908,77 CC.	29,08 Cubikzoll
Wirklich freie Kohlensäure . . .	661,51 CC.	21,16 Cubikzoll

Stellt man die analytischen Zahlen dieser Quelle mit denjenigen der Rippoldsauer Josephsquelle zusammen, so ergiebt sich, dafs unsere Quelle bei doppelt so grofsem Gehalt an Glaubersalz und fünfmal gröfserem an Kochsalz alle übrigen wesentlichen Bestandtheile in nahezu gleicher quantitativer Menge enthält.

III. *Die jodhaltige Donatusquelle von Solis im Albulathal.*

Diese Quelle entspringt am linken Ufer der Albula eine Viertelstunde vom Dorfe Alvaschein entfernt, ebenfalls aus der Formation des Bündtnerschiefers, dessen vorweltliche Ablagerungen das Material zum Jodgehalte liefern. Die Quelle ist sehr gut gefafst. — Aufser den unten aufgeführten Bestandtheilen der quantitativen Analyse fand ich in dem Wasser noch Spuren von Borsäure, Lithion, Mangan und Brom. Die Reaction auf Jod war stark. Das eingekochte Wasser reagirt stark alkalisch. — Beim Glühen des Rückstandes zeigen sich Spuren organischer Substanz. Temperatur des Wassers = 6,5° R. (= 8,1° C.) bei 4° R. Luftwärme. Die Wassermenge beträgt 3716 CC. per Minute = 2²/₅ Schweizer Maafs. Spec. Gew. 1004,5 bei 14° C. Die Jodbestimmungen wurden fünfmal, sowohl im Jahre 1863 wie auch 1864 mit allen möglichen Cautelen ausgeführt, und ist die unten stehende Zahl das Mittel der fünf Bestimmungen.

Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet.

Fixe Bestandtheile :	In 1000 Theilen	Im Pfund zu 7680 Gran
Chlornatrium	1,2054	9,2574
Schwefelsaures Kali	0,0702	0,5391
Schwefelsaures Natron	2,0400	15,6672
Kohlensaures Natron	0,2115	1,6243
Kohlensaure Magnesia	0,2509	1,9269
Kohlensaurer Kalk	0,7835	6,0172
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0137	0,1052
Kieselerde	0,0149	0,1144
Jodnatrium	0,0013	0,0099
Phosphorsaure Thonerde	0,0068	0,0522
Borsäure, Mangan, Brom, Lithion : Spuren		
Summe fixer Bestandtheile	4,5982	35,3138
direct gefunden	4,5900	
Kohlensäure mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbunden . . 0,5690 4,3699		
Kohlensäure wirklich frei . 0,7271 5,5841		
Summe : s. g. freie Kohlensäure	1,2961	9,9540
	5,8943	45,2678

Gasförmige Bestandtheile :	In 1000 Theilen	Im Pfund zu 7680 Gran
Freie und halbfreie Kohlensäure	1,2961	9,9540
Wirklich freie Kohlensäure	0,7271	5,5841

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quelltemperatur 6,5° R. (= 8,1° C.) und Normaldruck (0,76 M.) :

	In 1000 Grm.	Im Pfund = 32 Cubikzoll
Freie und halbfreie Kohlensäure	673,41 CC.	21,54 Cubikzoll
Wirklich freie Kohlensäure	376,86 CC.	12,05 Cubikzoll

Die voranstehende Quelle reiht sich am Passendsten der Franzensbader Quelle in Böhmen an, mit der sie grofse Aehnlichkeit in der Zusammensetzung hat; jedoch ist sie reicher an Eisen, enthält schwefelsaures Kali und namentlich auch Jod, welches letztere Franzensbad ganz abgeht.

IV. *Der neue Brückensäuerling in Tarasp.*

Diese sehr starke und kräftige Quelle, vor wenigen Jahren noch vollkommen unbekannt, wurde beim Bau des rechten Brückenkopfes, anläfslich der grofsartigen Bau-

werke in Nairs, zufällig beim Sprengen entdeckt. Gegenwärtig vorzüglich gefafst, steht sie als Trinkquelle stark im Gebrauche und liefert zugleich das ausgiebigste Wasserquantum für die Bäder. Sie liefert nämlich 29064 CC. Wasser per Minute (nahezu 20 Schweizermaafs). Temperatur 5° R. (= 6,5° C.) bei 3° und 3,5° R. Luftwärme. Spec. Gew. 1001,10.

Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet.

Fixe Bestandtheile :	In 1000 Theilen	Im Pfund = 7680 Grm.
Kohlensaurer Kalk	0,5478	4,2071
Kohlensaure Magnesia	0,1054	0,8094
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0164	0,1259
Chlornatrium	0,0022	0,0168
Chlormagnesium	0,0191	0,1466
Schwefelsaures Natron	0,1670	1,2825
Schwefelsaures Kali	0,0650	0,4992
Kieselsäure	0,0096	0,0737
Summe fixer Bestandtheile . .	0,9325	7,1612
Kohlensäure mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbunden . . 0,3024 2,3224		
Kohlensäure wirklich frei . 2,2900 17,5872		
Summe : s. g. freie Kohlensäure	2,5924	19,9096
Gasförmige Bestandtheile :	In 1000 Theilen	Im Pfund zu 7680 Gran
Freie und halbfreie Kohlensäure	2,5924	19,9096
Wirklich freie Kohlensäure	2,2900	17,5872

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quelltemperatur 6,5° C. und Normaldruck (0,76 M.) :

	In 1000 Grm.	Im Pfund = 32 Cubikzoll
Freie und halbfreie Kohlensäure .	1339,52 CC.	42,86 Cubikzoll
Wirklich freie Kohlensäure . . .	1183,26 CC.	37,86 Cubikzoll

Mit Quellen ähnlicher Zusammensetzung verglichen, stellt sich dieser Brückensäuerling zunächst an St. Moritz alte Quelle und den Paulinenbrunnen von Schwalbach, in zweiter Linie reiht er sich an Rippoldsau und Pyrmont an. Durch das günstige Verhältnifs seines Eisengehaltes zu den auflösenden Salzen dürfte er in seiner therapeutischen Wirkung am Richtigsten den Platz in der Mitte zwischen den genannten finden.

Untersuchungen über die organischen Radicale;

von *A. Cahours* *).

Als ich vor Kurzem die hauptsächlichsten Resultate von Untersuchungen über die Einwirkung der Jodverbindungen der verschiedenen Alkoholradicale auf die entsprechenden Schwefelverbindungen mittheilte **), bemerkte ich an dem Schlusse dieser Notiz, dafs das Bromäthylen, $C_4H_4Br_2$, das Bromoform und einige andere analoge Substanzen bei der Temperatur des Wasserbades allmälig auf das Schwefelmethyl einwirken und krystallinische Verbindungen entstehen lassen. In der vorliegenden Notiz will ich die Natur dieser Verbindungen kennen lehren und einige neue Thatsachen anführen, welche auf die Schwefelverbindungen der Alkoholradicale Bezug haben.

Erhitzt man eine Mischung von 1 Vol. Bromäthylen und 2 Vol. Schwefelmethyl in zugeschmolzenen Röhren auf 100°, so scheiden sich bald kleine weifse Krystalle an der Wandung der Röhren ab, und wenn jene beiden Flüssigkeiten im richtigen atomistischen Verhältnifs gemischt waren, wird zuletzt Alles zu einer krystallinischen Masse. Man behandelt dann den Inhalt der Röhren mit kaltem Wasser, in welchem das Product der Einwirkung sich sehr leicht löst, während ein Ueberschufs einer der angewandten Flüssigkeiten sich

---

*) Aus Compt. rend. LX, 1147. An das oben Mitgetheilte schliefst hier Cahours noch einige Betrachtungen über die ungleiche Veränderung des Siedepunkts an, welche das Eintreten derselben Radicale in analoge, einerseits von dem Wasser und andererseits von dem Schwefelwasserstoff sich ableitende Verbindungen bedingt. *D. R.*

**) Vgl. diese Annalen CXXXV, 352.

als ölige Schichte ausscheidet. Die wässerige Lösung giebt bei dem Verdunsten unter der Glocke der Luftpumpe farblose, sehr deutlich ausgebildete Krystalle, und diese gaben, nach sorgfältigem Trocknen, bei der Analyse Zahlen, die der Formel $C_{12}H_{16}Br_2S_4 = \left.\begin{matrix}(C_2H_3)_4\\(C_4H_4)''\\Br_2\end{matrix}\right\}S_4$ entsprachen. Die Bildung dieser Verbindung, welche der der Jodverbindung des Triäthylsulfins analog ist, erklärt sich dadurch, dafs die beiden zur Einwirkung gebrachten Substanzen einfach zusammentreten, gemäfs der Gleichung :



$$2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}S_2 + C_4H_4Br_2 = C_{12}H_{16}Br_2S_4.$$

Dieses Product ist zerfliefslich. Heifses Wasser löst es nach allen Verhältnissen, in starkem Weingeist ist es weniger löslich, in Aether unlöslich.

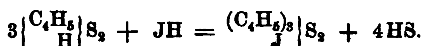
Wird die wässerige Lösung dieses Productes mit einem Silbersalze behandelt, so scheidet sich ein voluminöser Niederschlag von Bromsilber aus, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt stark concentrirt kleine zerfliefsliche Krystalle.

Wird frisch gefälltes Silberoxyd mit der wässerigen Lösung jenes bromhaltigen Productes geschüttelt, so entstehen Bromsilber und eine stark alkalische Flüssigkeit; letztere durchlöchert im concentrirten Zustande die Filter und wirkt auf die Haut wie eine Kalilösung ein. Ihre Zusammensetzung läfst sich durch die Formel $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_4\\(C_4H_4)''\\O_2\end{matrix}\right\}S_4$ ausdrücken. Mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt giebt sie eine krystallisirbare und zerfliefsliche Verbindung, die mit einer Lösung von Platinchlorid gemischt schöne orangefarbene Krystalle eines Doppelsalzes von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_4\\(C_4H_4)''\end{matrix}\right\}S_4, Cl_2, Pt_2Cl_4$ liefert.

Das unter den besprochenen Umständen entstehende Product ist also zweiatomig und kann betrachtet werden als sich ableitend von der hypothetischen Verbindung S_4H_8, die dem Typus der zweifach-condensirten schwefligen Säure entspräche und in welcher 4 Aeq. Wasserstoff durch 4 Aeq. Methyl, 2 Aeq. Wasserstoff durch 1 Mol. der zweiatomigen Gruppe C_4H_4 und die beiden letzten Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Chlor, Brom, Sauerstoff u. a. ersetzt wären.

Um die Untersuchung dieser merkwürdigen Verbindungen zu vervollständigen, war es noch von Interesse, die gegenseitige Einwirkung des Jodwasserstoffs und der Mercaptane zu untersuchen.

Das Aethylmercaptan absorbirt das Jodwasserstoffgas rasch, wenn man für Abkühlung der jene Flüssigkeit enthaltenden Röhre Sorge trägt. Nimmt man die Röhre aus der Kältemischung heraus, so entwickelt sich das Jodwasserstoffgas wieder allmälig. Schmilzt man sie vor der Lampe zu und erhält sie 24 Stunden lang bei 100°, so scheiden sich nach und nach Krystalle an der Wandung der Röhre ab, und bei dem Abbrechen der Spitze derselben entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas in reichlicher Menge, während zugleich die Bildung einer erheblichen Menge der Jodverbindung des Triäthylsulfins beobachtet wird. Diese Reaction erklärt sich leicht nach der Gleichung :



$$3\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2 + JH = \left.\begin{matrix}(C_4H_5)_3\\J\end{matrix}\right\}S_2 + 4HS.$$

Das Methylmercaptan verhält sich in ganz analoger Weise.

Das Schwefelallyl, wenn in geschlossenem Gefäfse im Wasserbad mit Jodmethyl erhitzt, giebt Resultate. die den von dem Schwefeläthyl und dem Schwefelmethyl gelieferten ganz analog sind.

Das Gesammtresultat dieser Untersuchungen ist, dafs der Schwefel ein sehr grofses Bestreben zeigt, mit den Radicalen

der verschiedenen Alkoholreihen Verbindungen von der Form $S_2 \left\{ \begin{matrix} X_3 \\ R \end{matrix} \right.$ zu bilden, die der schwefligen Säure oder einer hypothetischen Verbindung S_2H_4 entsprechen, in welcher 3 Aeq. Wasserstoff durch Alkoholradicale, das vierte Wasserstoffäquivalent aber durch 1 Aeq. Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff u. s. w. ersetzt wäre.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

27) Ueber Sulfobenzid und die Zersetzung desselben durch Phosphorsuperchlorid;

von *Robert Otto.*

In der Hoffnung, durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Sulfobenzid in diesem den Sauerstoff durch äquivalente Mengen von Chlor zu ersetzen und so zu chlorhaltigen Körpern zu gelangen, welche als Ausgangspunkt zu der Darstellung einer Reihe anderer Zersetzungsproducte dienen könnten, habe ich das Verhalten des Phosphorsuperchlorids gegen Sulfobenzid untersucht.

Bringt man gleiche Molecule von Phosphorsuperchlorid und Sulfobenzid in einer mit aufrecht stehendem Liebig'schen Kühler verbundenen Retorte zusammen, so findet in der Kälte keine Reaction statt; erhitzt man jedoch das Gemisch im Oelbade bis auf 160 bis 170°, so verflüssigt es sich bald; setzt man das Erhitzen mehrere Stunden fort, so erstarrt die Masse auch nach dem Erkalten nicht wieder und

man ist nun im Stande, durch Destillation drei verschiedene Producte von constantem Siedepunkte aus ihr abzuscheiden.

I. Aus dem unter 100° siedenden Rohproducte gewinnt man durch sehr häufig wiederholte Fractionirung bei 78 bis 80° siedendes *Phosphorchlorür*. — Bei dem so erhaltenen Chlorür befindet sich noch ein schwefel- und sauerstoffhaltiger Körper, welcher durch Destillation nicht entfernt werden kann. Zersetzt man das Chlorür durch Wasser, so trübt sich die Flüssigkeit sehr bald, indem ein gelber Niederschlag von Schwefel entsteht; zu gleicher Zeit riecht die Flüssigkeit deutlich nach Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure. Da diese beiden Verbindungen sich bekanntlich unter Abscheidung von Schwefel zersetzen, so ist es wahrscheinlich, dafs die Bildung desselben im vorliegenden Falle auf das Zusammentreffen der beiden Gase zurückgeführt werden kann. In der wässerigen Flüssigkeit ist aufserdem die Salzsäure und phosphorige Säure nachzuweisen. Mit concentrirter Salpetersäure zersetzt sich das Chlorür momentan unter starker Wärmeentwickelung; die Flüssigkeit bleibt klar und enthält den Schwefel in Form von Schwefelsäure.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten :

1) 1,0120 Grm. gaben nach der Carius'schen Methode in einem zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäure erhitzt 2,9650 AgCl, entsprechend 72,4 pC. Cl.

2) 0,2210 Grm. gaben eben so behandelt 0,1510 $P_2Mg_4\Theta_7$, entsprechend 19,5 pC. P.

0,3365 Grm. gaben 0,2265 $P_2Mg_4\Theta_7$, entsprechend 19,2 pC. P.

3) 0,2200 Grm. gaben 0,060 $SBa_2\Theta_4$, entsprechend 3,7 pC. S.

Die Formel für Phosphorchlorür erfordert 23,1 pC. P und 76,9 pC. Cl. Aus den durch die Analyse gefundenen Zahlen geht hervor, dafs das Chlorür noch eine schwefel- und sauerstoffhaltige Verbindung enthielt; addiren wir die für Chlor, Schwefel und Phosphor erhaltenen Zahlen (für letzteren die Mittelzahl aus beiden Analysen), so erhalten

wir 95,5 pC., die fehlenden 4,5 pC. sind als Sauerstoff in Rechnung zu bringen.

II. In dem zwischen 100 und 150° übergehenden Rohproducte ist *Monochlorbenzol* $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$ enthalten. Die Reindarstellung der Verbindung geschieht in folgender Weise. Das zwischen 100 und 150° Uebergehende wird zur Entfernung von Phosphorchlorür (Phosphoroxychlorid) und Salzsäure wiederholt mit kalihaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und schliefslich mit eingesenktem Thermometer auf den constanten Siedepunkt gebracht. Nach zwei- bis dreimaliger Rectification siedet die gröfste Menge des Productes constant zwischen 133 und 134°. Das so erhaltene Chlorbenzol gleicht in allen Eigenschaften dem durch Einwirkung von Chlor direct aus Benzol entstehenden; es bildet eine wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, löslich in Alkohol und Aether, von eigenthümlichem nicht unangenehmem Geruche. Durch weingeistiges Kali wird es selbst bei andauerndem Kochen nicht zersetzt.

In concentrirter Salpetersäure löst es sich bei gelindem Erwärmen unter Entwickelung rother Dämpfe auf; durch Wasserzusatz fällt *Monochlornitrobenzol* als anfangs ölförmige, aber schnell krystallinisch erstarrende Masse. Die Verbindung krystallisirt aus heifsem absolutem Alkohol in ausgezeichnet schönen, mehrere Zoll langen dünnen, spröden, farblosen oder schwach gelblich gefärbten Nadeln.

Die Analyse des bei 133 bis 134° *) siedenden Chlorbenzols führte zu folgenden Zahlen :

---

*) A. H. Church (diese Annalen CXXVIII, 216) giebt den Siedepunkt des reinen Chlorbenzols bei 137°, Fittig (diese Annalen CXXXIII, 49) bei 135 bis 137° an. Ich habe dasselbe sehr häufig fractionirt; es destillirte constant zwischen 133 und 134° über.

I. 0,2200 Grm. gaben 0,5145 $C\Theta_2$ und 0,0925 $H_2\Theta$.
II. 0,1910 Grm. gaben 0,243 AgCl.
III. 0,2035 Grm. gaben 0,4735 $C\Theta_2$ und 0,0865 $H_2\Theta$.
IV. 0,2035 Grm. gaben 0,257 AgCl,

woraus sich die Formel C_6H_5Cl berechnet :

	Berechnung		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_6	72	64,0	63,8	—	63,5	—
H_5	5	4,4	4,7	—	4,7	—
Cl	35,5	31,6	—	31,5	—	31,2
	112,5	100,0.				

Die mit III und IV bezeichneten Analysen sind mit Substanz von einer zweiten Bereitung angestellt.

0,333 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Chlornitrobenzols gaben mit Kalk geglüht 0,2900 AgCl, entsprechend 21,5 pC. Cl.

Die Formel $\left.C_6H_4\begin{matrix}(N\Theta_2)\\ Cl\end{matrix}\right\}$ verlangt 21,3 pC. Cl.

III. Nach dem Abdestilliren des Phosphorchlorürs und Chlorbenzols steigt das Thermometer rasch auf 240° und man erhält aus dem zwischen 240 und 250° siedenden Destillate durch Fractionirung bei 246 bis 247° siedendes *Sulfobenzolchlorür* $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ \overset{''}{S}\Theta_2\\ Cl\end{matrix}\right\}$ als ein farbloses, schwach nach bitteren Mandeln riechendes, zum Husten reizendes Liquidum, welches sich in feuchter Luft unter Entwickelung von Salzsäure zersetzt.

Die Analyse führte zu folgenden Resultaten :

I. 0,2885 Grm. gaben 0,4390 $C\Theta_2$ und 0,0835 $H_2\Theta$.
II. 0,330 Grm. gaben 0,2710 AgCl.
III. 0,200 Grm. gaben 0,2543 $SBa_2\Theta_4$.
IV. 0,240 Grm. von einer zweiten Bereitung gaben 0,3180 $SBa_2\Theta_4$.
V. 0,230 Grm. gaben 0,191 AgCl,

woraus sich die Formel $C_6H_5(\overset{''}{S}\Theta_2)Cl$ berechnet :

	Berechnung		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_6	72	40,8	41,5	—	—	—	—
H_5	5	2,9	3,2	—	—	—	—
S	32	18,1	—	—	17,5	18,2	—
O_2	32	18,1	—	—	—	—	—
Cl	35,5	20,1	—	20,3	—	—	20,5
	176,5	100,0.					

Um ferner die Identität dieses Sulfobenzolchlorürs mit dem durch Destillation von sulfobenzolsauren Kalium und Phosphorsuperchlorid entstehenden Producte zu constatiren, habe ich dasselbe durch Kochen mit Kalilauge in Sulfobenzolsäure übergeführt und das Kaliumsalz analysirt.

Weingeistiges Kali wirkt auf das Chlorür sehr rasch ein, nach kurzem Erwärmen ist die Zersetzung beendigt; filtrirt man siedend heifs von dem Chlorkalium ab, so scheidet sich in dem Filtrate das sulfobenzolsaure Kalium in kleinen, weifsen, stark seideglänzenden rhombischen Tafeln aus, welche durch nochmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol im Zustande vollkommener Reinheit erhalten werden können. Das Salz ist in kaltem Weingeist schwer löslich, leicht löslich in Wasser; aus der concentrirten wässerigen Lösung schiefst es in grofsen dendritisch zusammengewachsenen Nadeln an. Das aus Alkohol erhaltene lufttrockene Salz verlor bei zwei Versuchen bei 140° getrocknet 6,2 pC. und 6,0 pC. Wasser und war dann wasserfrei.

Zur Analyse diente wasserfreies Salz :

I. 0,3865 Grm. gaben 0,5180 CO_2 und 0,0910 H_2O.

II. 0,3285 Grm. gaben 0,1440 SK_2O_4.

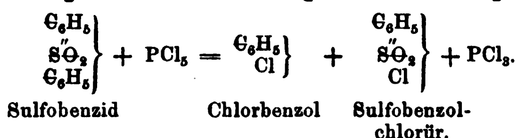
III. 0,2575 Grm. gaben 0,1135 SK_2O_4.

Diese Resultate stimmen zu der Formel $C_6H_5KSO_3$:

Berechnung			gefunden		
			I.	II.	III.
C_6	72	36,7	36,6	—	—
H_5	5	2,6	2,6	—	—
K	39	19,9	—	19,6	19,8
S	32	16,3	—	—	—
O_3	48	24,5	—	—	—
	196	100,0.			

Nach der Entfernung des Sulfobenzolchlorürs bleibt schliefslich in der Retorte ein nicht sehr bedeutender dunkelbrauner pechähnlicher Rückstand, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol. Die Eigenschaften desselben machten eine weitere Untersuchung unmöglich. Vielleicht hängt mit der Entstehung dieses Productes auch die Bildung des bei dem Phosphorchlorür befindlichen schwefelhaltigen Productes zusammen.

Die Zersetzung des Sulfobenzids durch Phosphorsuperchlorid erfolgt demnach nach folgender Gleichung :



$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ \overset{''}{S}O_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} + PCl_5 = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ \overset{''}{S}O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} + PCl_3.$$

Sulfobenzid — Chlorbenzol — Sulfobenzolchlorür.

Läfst man auf ein Molecul Sulfobenzid zwei Molecule Phosphorsuperchlorid einwirken, so bleiben die Producte dieselben; das zweite Molecul Phosphorsuperchlorid bleibt aufserhalb der Reaction.

Das zu den Versuchen dienende Sulfobenzid war durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf reines, zwischen 80 und 82° siedendes Benzol in bekannter Weise dargestellt worden. Den Schmelzpunkt des Sulfobenzids, welchen Gerike *) ursprünglich bei 115° liegend angegeben hat, habe

*) Diese Annalen XCVIII, 389.

ich übereinstimmend mit der neueren Angabe von Freund *) bei 128 bis 129° gefunden. Das Freund'sche Product war durch Destillation von phenylschwefliger Säure erhalten worden.

Aus Alkohol erhält man das Sulfobenzid in kleinen seideglänzenden rhombischen Tafeln; als bei einem Versuche noch nicht alles Sulfobenzid durch das Phosphorsuperchlorid zersetzt war, schied sich das Sulfobenzid in wohlausgebildeten Rhomboëdern von beträchtlichen Dimensionen aus dem Gemische von Chlorbenzol und Sulfobenzolchlorür aus.

Schliefslich will ich noch erwähnen, dafs ich mich vergeblich bemüht habe, Bromsubstitute des Sulfobenzids darzustellen. Ich habe Brom auf ätherische und alkoholische Lösungen von Sulfobenzid in der Kälte und in der Wärme einwirken lassen, immer krystallisirte unverändertes Sulfobenzid heraus. Auch durch Erhitzen desselben mit Wasser und Brom im zugeschmolzenen Rohre erhielt ich negative Resultate.

Greifswald, am 28. Juni 1865.

Einige Versuche zur Bestimmung des Einflusses, welchen die Bodenfeuchtigkeit auf die Vegetation ausübt;

von Professor *Ilienkoff*.

Die Versuche, die ich in dieser Beziehung anstellte, waren auf folgende Weise ausgeführt.

*) Diese Annalen CXX, 76.

Am 15. Mai füllte ich einige gleich grofse Blumentöpfe mit Gartenerde; in jeden Topf legte ich sieben gekeimte Samen von Polygonum fagopyrum. Das Gewicht und die Zusammensetzung der Samen wurden durch Versuche ermittelt. Die so bestellten Töpfe wurden alle am Fenster eines unbewohnten Zimmers, welches die Mittagssonne hatte, ausgesetzt und mit verschiedenen Quantitäten Wasser begossen; es bekamen nämlich :

Der	Topf	Nr.	1	einen	$^1/_2$	Liter.
„	„	„	2	„	$^1/_4$	„
„	„	„	3	„	$^1/_8$	„
„	„	„	4	„	$^1/_{16}$	„
„	„	„	5	„	$^1/_{32}$	„

Das Begiefsen geschah nicht täglich, sondern man hörte mit demselben auf, und zwar für alle Töpfe, so lange im Topf Nr. 1 das Wasser durch die Erde nicht aufgenommen werden konnte. Auf diese Weise hat während der ganzen Vegetationszeit von 67 Tagen an 17 Tagen kein Begiefsen stattgefunden.

Diesem Verfahren zufolge wurden die Verhältnisse, unter welchen die Pflanzen vegetiren sollten, alle, nur die Quantität des dem Boden zugeführten Wassers ausgenommen, vollkommen gleich gemacht, und man war berechtigt, sollte in der Entwickelung der Pflanzen eine Verschiedenheit sich zeigen, dieselbe als Folge der verschiedenen dem Boden zugeführten Wassermengen anzunehmen.

Die Pflanzen in Nr. 2 und 3 zeigten sich am folgenden Tage (16. Mai) aus dem Boden; in Nr. 1, 4 und 5 einen Tag später. Am 31. Mai war in Nr. 2 und 3 schon die Bildung der Blumen bemerkbar; dasselbe zeigte sich in Nr. 1 am 2. Juni, in Nr. 4 am 4. Juni und in Nr. 5 am 6. Juni. Die Gröfse und Ueppigkeit der Pflanzen war auffallend verschieden : im Topf Nr. 1, der am meisten Wasser bekam, waren die Pflanzen hoch, aber die Stengel etwas schwach; in den

Töpfen Nr. 2 bis Nr. 5 verhielt sich am 1. Juli die Gröfse der Pflanzen ungefähr wie die Zahlen 8 : 4 : 2 : 1. Nach dem Aussehen der Pflanzen zu urtheilen hatte Nr. 1 offenbar zu viel Wasser; die Pflanzen in Nr. 2 hatten das gesundeste Aussehen und so weiter bis Nr. 5, in welchem die Pflänzchen sehr klein und kümmerlich waren. Am 22. Juli hatten alle Pflanzen schon reife Früchte und wurden zu weiteren Versuchen verwendet.

Die Pflänzchen wurden vorsichtig aus der Erde herausgenommen, die Wurzeln von der Erde sorgfältig gereinigt und das Gewicht der Gesammtmasse desselben Topfes im frischen Zustande bestimmt. Nun wurden die Körner von den Pflanzen abgelöst, gezählt und gewogen. Es wurde dann die Quantität der trockenen Substanz in Stroh und in Körnern bestimmt.

Wie oben erwähnt, wurden in jeden Topf sieben gekeimte Samen gesäet; in jedem Topfe waren auch sieben Pflanzen enthalten. 100 zur Saat verwendete Körner wogen in lufttrockenem Zustande 2,2 Grm., folglich sieben Körner 0,154 Grm. Durch Trocknen bei 110° verloren die Samen 11,25 pC. am Gewicht.

Die folgende Tabelle zeigt, wie grofs die Zunahme an Masse bei den daraus entstandenen Pflanzen war :

Töpfe.	Gewicht der Saat in Grammen.	Gewicht der Ernte im frischen Zustande.	wurde erhalten an (im frisch. Zust.)		Trockene Substanz in		Anzahl der geernteten Körner.	Gewicht des einzelnen Korns.	Auf 100 Th. trockener Körner erhalten an trocken. Stroh.	Die Gesammtquantität des verbrauchten Wassers in Litern.	Gewicht der Saat = 1, wurde geerntet an trocken. Korn.	Gewicht der Saat = 1, wurde erhalten an Stroh und Korn.	Gewicht der Saat = 1, wurde erhalten an trock. Korn und Stroh.
			Stroh	Korn	Stroh	Korn							
Nr. 1	0,154	27,99	26,11	1,89	4,52	1,68	111	0,017	269	25,0	12	181	45
2	0,154	65,05	58,85	6,15	8,47	5,47	283	0,022	155	12,5	39	422	100
3	0,154	24,95	23,05	1,95	4,55	1,73	93	0,021	263	6,25	12	162	46
4	0,154	9,98	9,42	0,58	1,41	0,52	37	0,015	271	3,12	3,7	65	14
5	0,154	2,30	2,20	0,10	0,3	0,09	12	0,008	333	1,56	0,64	15	3

Die Zahlen dieser Tabelle zeigen sehr deutlich, dafs in Nr. 2 die Pflanzen unter den günstigsten Verhältnissen vegetirten; der Ertrag sowohl an Stroh als an Korn war bei ihnen der gröfste, auch das Verhältnifs zwischen Stroh und Korn war das vortheilhafteste. — Der Ertrag verminderte sich mit der verminderten Quantität des dem Boden zugeführten Wassers, auch gaben die Ernten ein leichteres Korn und verhältnifsmäfsig mehr Stroh, als Korn. Die Zahlen für Nr. 1 zeigen ebenfalls, dafs das Zuviel Wasser auch einen hemmenden Einflufs auf die Pflanzen ausgeübt hatte. — Bemerkenswerth ist, dafs das Verhältnifs zwischen der trockenen Substanz und dem Wassergehalt der Pflanzen nicht beträchtlich variirte, und dafs sogar die Pflanzen, welche in trockenerem Boden vegetirten, einen etwas gröfseren Gehalt an Wasser zeigten. 100 Theile frischer Stengel enthielten nämlich an trockener Substanz:

von	Nr.	1	17,3	pC.
„	„	2	14,4	„
„	„	3	19,8	„
„	„	4	15,1	„
„	„	5	18,6	„

Um zu sehen, ob auch in der Zusammensetzung der erhaltenen Ernten bedeutende Differenzen hervorgebracht wurden, bestimmte ich den Gehalt an mineralischen Bestandtheilen, an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, sowohl im Stroh, als in den erhaltenen Körnern. — Der Mangel an hinreichender Quantität Substanz erlaubte mir nic t, das relative Verhältnifs der wichtigsten näheren Bestandtheile zu bestimmen, und ich mufste mich begnügen, nur die Elementaranalyse der erhaltenen Ernten zu ermitteln.

Zur Bestimmung der Asche wurden die Stengel und Blätter bei 100° getrocknet und gewogen; die Einäscherung geschah bei sehr niedriger Temperatur, zuletzt im Sauerstoff-

strom. — Auf diese Weise ist gefunden worden, daſs 100 Theile trockenes Buchwaizenstroh folgende Quantitäten Asche gaben :

Nr.	1	15,57	—
„	2	15,60	15,62
„	3	14,40	14,45
„	4	19,16	—
„	5	23,55	—

Diese Zahlen zeigen, daſs die Pflanzen von trockenerem Boden mehr mineralische Bestandtheile enthielten. — Für alle Pflanzen war der gefundene Aschengehalt auffallend hoch. Das Buchwaizenstroh vom Felde genommen enthielt nur 9,25 pC. Asche; der Unterschied ist wohl der Beschaffenheit des zu den Versuchen verwendeten Gartenbodens zuzuschreiben. — Die Pflanzen von Nr. 2 und 3 hatten ein eben so gesundes Aussehen wie die Pflanzen auf dem Felde; der Gehalt an mineralischen Bestandtheilen war bei ihnen fast $1^1/_2$ mal gröſser. — Ein eben so groſses Schwanken in der Quantität der mineralischen Bestandtheile in Pflanzen hat man auch früher bemerkt *).

Der Gehalt an mineralischen Bestandtheilen in den geernteten Körnern war für alle Nummern derselbe; es enthielten nämlich :

die Körner von Nr. 1	2,23	pC.	Aschebestandtheile.
„ „ „ „ 2	2,19	„	„
„ „ „ „ 3	2,10	„	„
„ „ „ „ 4	2,16	„	„
die Körner vom Felde	2,21	„	„

Die Elementaranalyse zur Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts gab folgende Zahlen für Buchwaizenstroh :

*) Journal f. pract. Chemie XLVIII, 474 bis 477.

Nr.	Kohlenstoff	Wasserstoff	Auf 100 Th. Kohlenstoff
1	35,87	5,01	14 Wasserstoff.
2	37,55-37,34	5,16-5,10	13,7 „
3	38,34-38,60	5,19-5,28	13,6 „
4	36,28	5,03	13,8 „
5	34,00	4,71	13,8 „

Ich theile hier diese Zahlen mit, ohne irgend einen Schlufs aus denselben für berechtigt zu halten.

Für Körner habe ich, wegen Mangel an Substanz, nur einige Stickstoffbestimmungen gemacht. Dabei erhielt ich folgenden procentischen Stickstoffgehalt :

für Nr. 1	2,15	—	—
„ „ 2	2,27	—	—
„ „ 3	2,19	—	—
„ Körner vom Felde	2,17	2,32	2,20.

Kleinere chemische Mittheilungen;

von *C. Weltzien.*

1) Ueber die Löslichkeit des Calciumcarbonats in Wasser.

Stellt man sich eine Lösung von Calciumcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser dar und kocht diese Lösung selbst sehr lange Zeit, so bleibt stets eine kleine Menge von Calciumcarbonat gelöst. Diese Menge beträgt nach den Versuchen von A. W. Hofmann *) 0,034 Grm. im Liter Was-

*) Chem. Report on Supply of Water to the Metropolis. Quarterly Journal of the Chem. Society, 1852, Nr. XVI, S. 381.

ser. Wiederholte, von meinem Assistenten, Herrn Cruse, ausgeführte Bestimmungen gaben mit diesen Zahlen sehr übereinstimmende Werthe, welche im Mittel von mehreren Analysen 0,036 Grm. betrugen.

Es entsteht nun die Frage, ob diese Lösung auf der Löslichkeit des Calciumcarbonats in Wasser beruht, oder darauf, dafs eine kleine Menge des sauren Carbonats sich der Zersetzung durch die Siedehitze entzieht. Setzt man zu dem gekochten und vom gefällten Calciumcarbonat abfiltrirten Wasser eine Lösung von Calciumhydrat, so entsteht *keine* Trübung; da nun letzterer Körper mit einer Lösung von Calciumcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser eine Fällung giebt, so beruht die Lösung hier auf der Löslichkeit des neutralen Calciumcarbonats in Wasser.

---

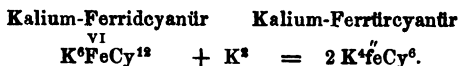
2) Ueber die Ueberführung des rothen Blutlaugensalzes in gelbes.

Läfst man auf die Lösung von rothem Blutlaugensalz Kalium oder Natrium, oder zweckmäfsiger Kalium- oder Natriumamalgam einwirken, so geht das rothe Blutlaugensalz in gelbes über. Da das rothe Blutlaugensalz sechsatomiges Ferrid *) ($\overset{VI}{Fe}$), also Eisen mit dem Wirkungswerthe von 112 enthält, das gelbe aber zweiatomiges Ferrür ($\overset{''}{fe}$) mit dem Wirkungswerthe von 56, so läfst sich der Vorgang so ausdrücken, dafs das Ferrid 2 Verwandtschaftseinheiten an 2 Atome Kalium abtritt, welche in die Combination eintreten.

---

*) Weltzien, Systematische Uebersicht der Silicate, Einleitung, S. XV.

Somit liefert in diesem Falle 1 Mol. rothes Blutlaugensalz 2 Mol. gelbes :



Kalium-Ferridcyanür   Kalium-Ferrürcyanür

$$\overset{VI}{K^6FeCy^{12}} + K^2 = 2\,K^4\overset{''}{fe}Cy^6.$$

---

3) Versuche zur Darstellung der substituirten Ammoniake.

Bekanntlich haben Hofmann und Laurent *) durch Erhitzen von Ammoniak mit Phenylhydrat auf 300° Anilin erhalten. Wiederholte Versuche, auf dieselbe Weise aus Ammoniak mit Methyl- oder Aethylalkohol Methyl- oder Aethylamin darzustellen, hatten keinen Erfolg. Die Resultate wurden nicht besser, als ich das Anhydrid der Phosphorsäure auf eine concentrirte Lösung von Ammoniak in Methyl- oder Aethylalkohol in der Hoffnung einwirken liefs, dafs dasselbe eine wasseranziehende Kraft äufsern würde. Z. B. :



$$C^2H^6O + H^3N - H^2O = C^2H^7N.$$

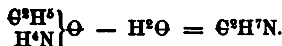
Die mit dem Anhydrid der Phosphorsäure behandelte Flüssigkeit wurde mit Kaliumhydrat übersättigt und destillirt. Es wurde Ammoniak und *keine* Spur eines substituirten Ammoniaks erhalten.

Ich versuchte nun die Darstellung der Ammoniumalkoholate **), in der Erwartung, diese würden durch Wasserabgabe die gewünschten Körper geben. Z. B. :

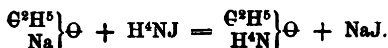
---

*) Compt. rend. XVII, 1861; Journ. f. pract. Chem. XXXII, 286.

**) Bekanntlich bezeichnet man mit diesem Namen diejenigen Verbindungen, in welchen Alkohol die Rolle des Krystallwassers spielt. Ich glaube, dafs diese Benennung für die Alkohole, in welchen Metall an die Stelle von Wasserstoff getreten ist, mit unserer üblichen Nomenclatur mehr übereinstimmt.



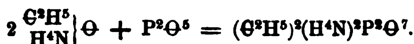
Zur Darstellung der Ammoniumalkoholate liefs ich Ammoniumchlorür oder -jodür auf die Natriumalkoholate einwirken :



Die Einwirkung geht sehr ruhig vor sich, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt sich Ammoniak, indem das Bestreben vorhanden ist, wiederum Alkohol und Ammoniak zu bilden. Z. B. :



Die Flüssigkeit wurde zum Theil mit einer alkoholischen Lösung von Chlorwasserstoffsäure versetzt (wobei sich eine sehr beträchtliche Menge von Salmiak abschied) oder das Anhydrid der Phosphorsäure hinzugefügt. Hierauf wurde die Masse mit Kaliumhydrat oder frisch gebranntem Kalk versetzt und destillirt. Es wurde auch nicht die *geringste* Menge eines substituirten Ammoniaks erhalten. Demnach scheinen die Ammoniumalkoholate gar nicht zu bestehen. Aus der mit Phosphorsäureanhydrid behandelten Masse wurden übrigens Krystalle von Methyl- oder Aethylammonium-Pyrophosphat erhalten. Z. B. :



---

4) Versuche zur Darstellung der Phosphine.

Da das Phosphorkupfer $P^2\overset{''}{Cu}^3$ *) nach **Böttger** **) so leicht zu erhalten ist, so versuchte ich, durch Einwirkung

*) $\overset{''}{Cu} = 63$.

**) Pogg. Ann. CI, 453; Jahresber. f. Chem. 1857, 107.

von Methyl- oder Aethyljodür zu den Phosphinen des Methyls oder Aethyls zu gelangen. Aber vergebens, indem diese Körper auf das Phosphorkupfer gar nicht wirken. Da das Phosphorkupfer mit so grofser Energie vom Kaliumcyanür unter Entwickelung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff zersetzt wird, so versuchte ich die Einwirkung von Aethylcyanür, aber vergebens.

Ueber Cyanverbindungen der aromatischen Aldehyde;

von *A. Reinecke* und *F. Beilstein.*

Es ist eine auffallende Thatsache, dafs nur die Ammoniakverbindungen der Aldehyde beim Behandeln mit Blausäure und Salzsäure das Alanin und seine Homologen liefern. In der aromatischen Reihe sind zwar Verbindungen, wie die Amidobenzoësäure u. a., bekannt, welche ihrem Verhalten nach als Analoge des Alanins betrachtet werden können, sie werden aber in einer anderen Weise gebildet als das Alanin. Verdampft man ein Gemenge von Bittermandelöl, Blausäure und Salzsäure, so entsteht sofort Mandelsäure. Dafs hierbei kein amidartiges Zwischenglied erhalten wird, schien uns nur von dem Umstande abzuhängen, dafs man zu dem Versuche freies Bittermandelöl und nicht dessen Verbindung mit Ammoniak angewendet hat. Wir haben defshalb von diesem Gesichtspunkte aus das Verhalten der aromatischen Aldehyd-Ammoniakverbindungen („*Hydramide*") gegen Blausäure und Salzsäure untersucht, in der Hoffnung, auf diese Weise die Analogen des Alanins zu erzeugen. Der

Versuch hat indessen unseren Erwartungen nicht entsprochen. Es bilden sich neue und complicirte Verbindungen, offenbar dadurch gebildet, dafs die aromatischen Aldehyde sich nicht in dem einfachen Verhältnisse mit Ammoniak verbinden, wie die Aldehyde der Fettreihe.

1. *Hydrosalicylamid.*

Das auffallendste Verhalten gegen das Gemenge von Blausäure und Salzsäure zeigt die Ammoniakverbindung des Salicylaldehyds. Erwärmt man nämlich Hydrosalicylamid mit Blausäure und Salzsäure gelinde im Wasserbade, so schmilzt es zu einem braunen Oel, das beim Erkalten zu einem festen Kuchen erstarrt. Die feste Masse wird zerrieben, mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen, um die beigemengten Salze und etwas salicylige Säure zu entfernen, welche letztere offenbar in Folge einer secundären Zersetzung des Hydrosalicylamids durch Salzsäure gebildet worden ist. Der Rückstand wird nach dem Trocknen aus einer grofsen Menge Alkohol umkrystallisirt, in welchem der Körper sich schwierig löst. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung erhält man orangegelbe, sehr feine und verfilzte Krystallnadeln der neuen Verbindung.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet :

1) 0,260 Grm. gaben 0,707 CO_2 und 0,113 H_2O.

2) 0,198 Grm. gaben 0,537 CO_2 und 0,081 H_2O.

3) 0,207 Grm. gaben 0,567 CO_2 und 0,086 H_2O.

4) 0,223 Grm. gaben 16,3 CC. N bei 19,5° und 747,5 MM. Druck.

	Berechnet		Gefunden			
			1)	2)	3)	4)
C_{22}	264	74,2	74,2	73,9	74,2	—
H_{16}	16	4,5	4,8	4,5	4,6	—
N_2	28	7,9	—	—	—	8,1
O_3	48	13,4	—	—	—	—
	356	100,0.				

Die Bildungsweise dieses Körpers aus dem Hydrosalicylamid erfolgt daher nach der Gleichung :



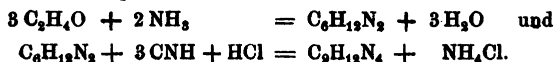
$$C_{21}H_{18}N_2O_3 + CNH + HCl = C_{22}H_{16}N_2O_3 + NH_4Cl.$$

Die Mutterlaugen von seiner Darstellung enthalten in der That eine ansehnliche Menge Salmiak. Offenbar ist die neue Verbindung in ihrer Constitution dem *Hydrocyanaldin* von Strecker *) analog und bezeichnen wir sie defshalb als *gelbes Hydrocyansalid.* Das Hydrocyanaldin bildet sich bekanntlich, wenn man ein Gemenge von Aldehyd-Ammoniak, Blausäure und Salzsäure in der Kälte stehen läfst. Die Gleichung für seine Entstehung ist :



$$3(C_2H_4O, NH_3) + 3CNH + 2HCl = C_9H_{12}N_4 + 2NH_4Cl + 3H_2O.$$

Sie kann aber auch so aufgefafst werden, dafs zunächst eine dem Hydrosalicylamid analoge Verbindung sich bildet, welche dann auf eine ähnliche Weise durch Blausäure und Salzsäure zerlegt wird, wie dieses.



$$3C_2H_4O + 2NH_3 = C_6H_{12}N_2 + 3H_2O \quad \text{und}$$
$$C_6H_{12}N_2 + 3CNH + HCl = C_9H_{12}N_4 + NH_4Cl.$$

Ein Unterschied würde nur in so fern stattfinden, als beim Acetaldehyd *drei* Molecule Blausäure, statt einem, in Wirkung treten. Das Hydrocyansalid entsteht übrigens auch durch die blofse Einwirkung der Blausäure auf Hydrosalicylamid. Es bildet sich nebenbei Cyanammonium, dessen leichte Zersetzbarkeit auf den Verlauf der Operation störend einwirkt, so dafs es gerathener ist, die Darstellung des Hydrocyansalids unter Beihülfe von Salzsäure vorzunehmen.

Das Hydrocyansalid ist indifferent und zeigt überhaupt eine grofse Beständigkeit gegen Reagentien; es ähnelt darin dem Hydrocyanaldin. Es löst sich nicht in Wasser und selbst in siedendem Weingeist nur sehr wenig. Es löst sich in Kalilauge; wird es damit gekocht, so entweicht Ammoniak.

---

*) Diese Annalen XCI, 349.

und es entstehen harzige Zersetzungsproducte. Von Salzsäure und Barytwasser wird das Hydrocyansalid selbst durch Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren kaum zersetzt. Um so merkwürdiger ist daher seine Umwandlung durch ein blofses Kochen mit Weingeist.

Kocht man nämlich Hydrocyansalid einige Tage lang mit Weingeist am unteren Ende eines aufrecht stehenden Kühlers, so bemerkt man, dafs sich beim Erkalten der Flüssigkeit immer weniger von der gelben verfilzten Masse des Hydrocyansalids ausscheidet. An ihrer Stelle erscheinen prachtvolle, oft zolllange, starkglänzende *braune* Nadeln eines neuen Körpers, welcher dieselbe Zusammensetzung wie das gelbe Hydrocyansalid besitzt und den wir defshalb *braunes Hydrocyansalid* nennen. Natürlich mufs das Kochen so lange fortgesetzt werden, bis die braunen Nadeln nicht mehr mit der gelben Verbindung vermengt erscheinen. Die Umwandlung erfolgt nicht quantitativ, es bleibt stets noch viel von der braunen Verbindung gelöst, durch Eindampfen der Mutterlauge liefs sich aber das Gelöste nicht daraus gewinnen.

Die Analysen des braunen Hydrocyansalids führten zur Formel $C_{22}H_{16}N_2O_3$.

1) 0,217 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben 0,591 CO_2 und 0,098 H_2O.

2) 0,2119 Grm. gaben 16 CC. Stickstoff bei 18,2° und 750,8 MM. Druck.

	Berechnet	Gefunden 1)	Gefunden 2)
C_{22}	74,2	74,0	—
H_{16}	4,5	5,0	—
N_2	7,9	—	8,6
O_3	13,4	—	—
	100,0.		

Das braune Hydrocyansalid unterscheidet sich vom gelben, aufser durch seine Krystallform und Farbe, noch namentlich

durch seine viel bedeutendere Löslichkeit in Weingeist. Es zeigt gegen Reagentien dieselbe Beständigkeit wie das gelbe Hydrocyansalid. Mit Barytwasser im zugeschmolzenen Rohre erhitzt wird es, wie dieses, nur spurenweise angegriffen. Es bildet sich neben salicyliger Säure Ammoniak und etwas Kohlensäure, offenbar von der Zersetzung des angelagerten Cyans herrührend.

2. *Hydrobenzamid.*

Man kennt die grofse Anzahl von Verbindungen, welche sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf blausäurehaltiges Bittermandelöl bilden. Es schien uns, dafs man Körper von constanter Zusammensetzung erhalten müfste, wenn man nicht Blausäure und Ammoniak mit dem Bittermandelöl direct zusammenbringt, sondern erst Bittermandelöl mit Ammoniak verbindet und auf das Product (Hydrobenzamid) Blausäure einwirken läfst. Der Versuch hat unsere Vermuthung bestätigt. — Erwärmt man Hydrobenzamid mit Blausäure und etwas Salzsäure, so wird allerdings der gröfste Theil des Hydrobenzamids unter Freiwerden von Bittermandelöl zerlegt. Behandelt man indessen das abgeschiedene Bittermandelöl mit Alkohol, so scheidet sich etwas von der neuen Verbindung aus. Letztere entsteht viel leichter und in gröfserer Menge, wenn man das Hydrobenzamid mit Alkohol übergiefst, dann erst Blausäure und Salzsäure zugiebt. Die Zersetzung gelingt auch schon mit alkoholischer Blausäure für sich. Hat man genug Alkohol angewendet, so löst sich Alles auf und beim Erkalten erhält man kleine weifse körnige Krystalle. Sie wurden mit Alkohol abgewaschen und bei 100° getrocknet.

1) 0,196 Grm. gaben 0,590 CO_2 und 0,101 H_2O.

2) 0,247 Grm. gaben 0,745 CO_2 und 0,122 H_2O.

3) 0,198 Grm. gaben 0,597 CO_2 und 0,097 H_2O.

4) 0,210 Grm. gaben 0,685 CO_2 und 0,103 H_2O.

5) 0,259 Grm. gaben 27 CC. Stickstoff bei 6,5° und 755,1 MM. Druck.

	Berechnet		Gefunden 1)	2)	3)	4)	5)
C_{23}	276	82,4	82,1	82,2	82,3	82,4	—
H_{17}	17	5,1	5,7	5,4	5,4	5,4	—
N_3	42	12,5	—	—	—	—	13,2
	335	100,0.					

Wir nennen die neue Verbindung *Hydrocyanbenzid*. Ihre Entstehung ergiebt sich aus der Gleichung :



$$C_{21}H_{18}N_2 + 2\,CNH + HCl = C_{23}H_{17}N_3 + NH_4Cl.$$

In seinen Eigenschaften kommt das Hydrocyanbenzid dem *Benzoylazotid* Laurent's am Nächsten und ist vielleicht mit diesem identisch. Wie dieses löst es sich in siedendem Weingeist nur wenig. Es schmilzt beim Erhitzen und gesteht beim Erkalten zu einer glasigen Masse. Wässerige Säuren greifen es beim Kochen nicht an, alkoholische Salzsäure entwickelt beim Kochen damit Blausäure. Erhitzt man das Hydrocyanbenzid in einem zugeschmolzenen Rohre mit Schwefelkohlenstoff auf 100°, so löst es sich und krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen glänzenden Krystallen.

Laurent und Gerhardt's Formel für das Benzoylazotid $C_{15}H_{12}N_2$ leitet sich aus der Gleichung ab :



$$2\,C_7H_6O + NH_3 + CNH = C_{15}H_{12}N_2 + 2\,H_2O.$$

Laurent's Formel und Analysen lassen sich aber eben so gut mit unserer Formel in Einklang bringen, wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2$	Berechnet für $C_{23}H_{17}N_3$	Laurent (gefunden)
C	81,8	82,4	81,8
H	5,4	5,1	5,1
N	12,8	12,5	13,1
	100,0	100,0	100,0.

Das Hydrobenzamid verhält sich demnach in so fern abweichend vom Hydrosalicylamid gegen Blausäure, als es zwei, statt einem Molecul Blausäure aufnimmt. Eine Verbindung, welche dem Hydrocyansalid vollkommen entspräche und also nach der Gleichung :



$$C_{21}H_{18}N_2 + CNH + HCl = C_{22}H_{16}N_2 + NH_4Cl$$

gebildet wäre, ist übrigens bekannt. Es ist das *Azobenzoyl* Laurent's, für welches Letzterer die unwahrscheinliche Formel $C_{21}H_{15}N_2$ aufstellte, die aber in der procentischen Zusammensetzung sehr nahe mit der Formel $C_{22}H_{16}N_2$ übereinstimmt *). Mit Laurent's Azobenzoyl ist offenbar identisch die Verbindung, welche Limpricht und Th. Müller**) beim Behandeln des blausäurehaltigen Bittermandelöls mit Ammoniak erhalten haben. Limpricht und Müller geben zwar ihrem Körper die Formel $C_{34}H_{25}N_3$, doch läfst sich diese Formel nicht in einfacher Weise vom Bittelmandelöl ableiten. Sie stimmt aber im Procentgehalt genau überein mit der obigen Formel $C_{22}H_{16}N_2$.

	Berechnet für $C_{22}H_{16}N_2$	Berechnet für $C_{34}H_{25}N_3$
C	85,7	85,9
H	5,2	5,2
N	9,1	8,9
	100,0	100,0.

Alle von Limpricht und Müller beobachteten Thatsachen lassen sich sehr leicht aus dieser Formel ableiten. So fanden sie, dafs beim Darüberleiten von trockener Salzsäure ihre Substanz 18,6 pC. davon aufnimmt, entsprechend der Formel $C_{34}H_{25}N_3$, 3 HCl (berechnet 18,7 pC.). Nach der Formel $C_{22}H_{16}N_2$, 2 HCl berechnen sich aber 19,2 pC. HCl.

*) Vgl. Fortsetzung von Gmelin's Handbuch VI, 163.

**) Diese Annalen CXI, 186.

Für die von **Limpricht** und **Müller** beobachtete Zerlegung ihrer Verbindung mit alkoholischer Salzsäure liefsen sich vielleicht die Gleichungen aufstellen :



$$C_{22}H_{16}N_2 + 3\,H_2O = \underset{\text{Base}}{C_{14}H_{16}N_2} + \underset{\text{Bittermandelöl.}}{C_7H_6O} + CO_2.$$



$$3\,C_{22}H_{16}N_2 + 6\,H_2O = C_{14}H_{16}N_2 + \underset{\text{Amarin.}}{C_{21}H_{18}N_2} + 4\,C_7H_6O + 2\,CNH + CO_2.$$

Die letztere Gleichung findet eine auffallende Bestätigung in der Menge Cyan, welche **Limpricht** und **Müller** bei der Zersetzung ihrer Verbindung mit salpetersaurem Silber erhielten. Nach dieser Gleichung müfsten 5,6 pC. Cyan als Blausäure freiwerden, während **Limpricht** und **Müller** durch Wägung des Cyansilbers 5,5 pC. Cyan erhielten.

Furfuramid zerfällt mit Blausäure und Salzsäure sofort unter Freiwerden von Furfurol. Als aber Furfuramid eine längere Zeit hindurch mit Alkohol und Blausäure sich selbst überlassen blieb, schieden sich einige wenige schillernde Krystalle aus, die von Salzsäure nicht verändert wurden. Ihre Menge reichte zu einer Analyse nicht aus.

Anishydramid liefert mit alkoholischer Blausäure auch nur schwierig etwas von einer weifsen Verbindung, welcher nach einer vorläufigen Stickstoffbestimmung die Formel $C_{26}H_{28}N_3O_3$ zukäme, welche also nach derselben Gleichung entstehen würde, wie das Hydrocyanbenzid aus dem Hydrobenzamid.

Laboratorium in **Göttingen**, Juli 1865.

Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf das blaue Iridiumoxydhydrat;

von *Carl Birnbaum*,
Assistent am chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Carlsruhe.

Von Sauerstoffsalzen des Iridiums ist bisher sehr wenig bekannt. Bei Berzelius *) finden wir die Beschreibung von schwefelsauren Iridiumsalzen; er löste Schwefeliridium in Salpetersäure auf und bekam je nach der Concentration der Säure und nach dem Grade der Erwärmung ein grünbraunes Oxydulsalz oder eine brandgelbe Oxydverbindung. Beide krystallisirten nicht, sondern lieferten beim Eindampfen gummiartige Massen. Später **) beschrieb derselbe Forscher einige Doppelsalze von schwefelsaurem Iridiumoxydul mit schwefelsaurem Eisenoxyd und mit schwefelsaurem Baryt. Versetzt man eine Lösung von Iriumchlorid mit Schwefelsäure und stellt metallisches Eisen hinein, so wird die Lösung grün, unter Reduction des Iridiumchlorids zu Chlorür. Beim Digeriren der Flüssigkeit fällt dann ein graugrüner Niederschlag heraus, der eben das oben erwähnte Eisensalz ist. Aus einer Lösung von schwefelsaurem Iridiumoxyd fällt Chlorbaryum mit der Schwefelsäure alles Iridium.

Aufser diesen Angaben von Berzelius finden wir nur noch ein wirkliches Sauerstoffsalz des Iridiums bei Claus***) beschrieben. Durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Kalium-Iridiumchlorid bekam er ein sehr complicirt zusammengesetztes Salz, eine Combination von Iridiumchlorür mit schwefligsaurem Iridiumoxydul und den entsprechenden Kaliumverbindungen. Dieses Salz lieferte bei der Behandlung

---

*) Pogg. Ann. XIII, 487.

**) Daselbst XV, 213.

***) Diese Annalen LXIII, 352.

mit saurem schwefligsaurem Kali eine in kleinen weifsen Nadeln krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung $3KOSO_2 + IrO, 2SO_2 + 5HO$. Durch Salzsäure wurde aus dem Salz nur die mit Kali verbundene schweflige Säure ausgetrieben. Claus bekam so Combinationen von Chlorkalium mit schwefligsaurem Iridiumoxydul.

Das ist alles, was man bisher von den Sauerstoffsalzen des Iridiums weifs; ich habe mir daher vorgenommen, diese Lücke in unserer Kenntnifs dieses Metalles so viel als möglich auszufüllen.

Bekanntlich hat Claus *) verschiedene Sauerstoffsalze des Rhodiums dargestellt, unter anderen auch schwefligsaures Rhodiumsesquioxyd einfach durch Wirkung von schwefliger Säure auf Rhodiumsesquioxydhydrat. Eine Reduction zu Oxydul ist ihm dabei nicht gelungen und er zweifelte defshalb, bei der sonst so allgemeinen Analogie in den Rhodium- und Iridiumsalzen, seine oben erwähnte Arbeit über das schwefligsaure Iridiumoxydul an, er wollte die Salze noch einmal darstellen und analysiren. Ob er noch dazu gekommen ist, darüber wurde bis jetzt nichts bekannt. Mir ist es aber gelungen, die seinen Rhodiumsalzen entsprechenden Iridiumsalze darzustellen, und das ganz analoge Verhalten dieser Salze beider Metalle ist ein weiterer Beitrag für die von Claus so hervorgehobene Aehnlichkeit von Rhodium-Iridium.

Eine Lösung von Natrium-Iridiumchlorid wurde mit Kalilauge in geringem Ueberschufs versetzt und erhitzt, bis sich das blaue Oxyd rasch klar absetzte. Durch Decantiren mit heifsem Wasser und später mit verdünnter Schwefelsäure wurde das überschüssige Kali, durch Auswaschen des blauen Niederschlages mit Wasser bis zum Aufhören der sauren Re-

*) Mélanges phys. et chim. tirés du bull. de l'acad. de St. Petersbourg IV, 332; Chem. Centralbl. 1860, S. 680.

action wurde die überschüssige Schwefelsäure entfernt. Das so erhaltene reine Iridiumoxyd wurde in Wasser suspendirt und schweflige Säure eingeleitet. Sofort trat dabei eine Aenderung der blauen Farbe ein; das Ganze bekam zuerst einen Stich ins Graue, bald aber trat eine schmutzig-olivengrüne Färbung hervor, und nun veränderte sich der Niederschlag nicht mehr. Er setzte sich rasch ab, die Flüssigkeit darüber war hellolivengrün. Diese wurde abgegossen, der Niederschlag in einer Reibschale tüchtig gerieben, um etwa nicht veränderte Theilchen des blauen Oxyds frei zu machen, dann Niederschlag und Flüssigkeit wieder vereinigt, wieder schweflige Säure eingeleitet und das öfter wiederholt. Dadurch nahm die Menge des Niederschlags bedeutend ab, besonders wenn die Lösung durch frisches Wasser ersetzt wurde, aber nie gelang es mir, alles in Lösung zu bringen, immer blieb das Iridium in Form des braungrünen Niederschlages theilweise ungelöst.

Die so entstandene Verbindung wurde auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen bis zum Aufhören der sauren Reaction. In Wasser ist sie vollständig unlöslich. Beim Trocknen über Schwefelsäure schwindet sie sehr zusammen und hinterläfst eine schwarzbraune spröde Masse mit muschligem Bruch, an der auch keine Spur von Krystallisation zu beobachten war. Zerrieben stellt der Körper ein Pulver dar von derselben Farbe, die der Niederschlag unter der Flüssigkeit gehabt hat. Beim Erhitzen in der Röhre giebt die Verbindung Wasser, schweflige Säure und Schwefelsäure aus, unter Zurücklassung eines schwarzen Iridiumoxyds. In Salzsäure löst sie sich unter Entwickelung von schwefliger Säure mit grüner Farbe, ebenso verhält sie sich gegen Schwefelsäure. Salpetersäure verwandelt sie bald in blaues Oxyd, in Lösung ist dann Schwefelsäure. Unter Kalilauge wird der Körper rasch blau unter Abscheidung von Iridium-

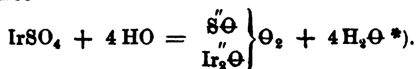
oxyd. Diese letzte Reaction liefs schon darauf schliefsen, dafs ich eine Verbindung von schwefliger Säure mit Iridiumoxyd in Händen hatte, und die quantitative Analyse bestätigte das. Diese wurde in der Art ausgeführt, dafs das Salz mit kohlensaurem Natron und Salpeter zusammengeschmolzen wurde. Aus der Schmelze wurde das enstandene schwefelsaure Alkali ausgezogen und darin die Schwefelsäure bestimmt. Das Iridium blieb als blaues Oxyd zurück und wurde durch Glühen mit Oxalsäure reducirt. Die Wasserbestimmung machte einige Schwierigkeiten. Bei 100° verliert das Salz nicht nur alles Wasser, sondern es tritt eine tiefer eingreifende Zersetzung schon bei dieser Temperatur ein. Das Wasser bestimmte ich daher in der Weise, dafs ich das Salz mit ganz trockenem kohlensaurem Natron und Salpeter gemischt in einer Röhre erhitzte, die mit einem Chlorcalciumapparat verbunden war. Durch die Röhre wurde während des Glühens ein trockener Luftstrom gesogen und um die bei der Oxydation der schwefligen Säure durch den Salpeter auftretenden Dämpfe zu beseitigen, in dem Rohre vor dem Chlorcalciumapparat frisch reducirtes metallisches Kupfer zum Glühen erhalten.

0,696 Grm. gaben 0,379 Ir = 54,40 pC. und 0,434 $BaSO_4$ = 25,68 pC. SO_4.

0,6636 Grm. gaben 0,365 Ir = 55,00 pC. und 0,430 $BaSO_4$ = 25,40 pC. SO_4.

0,6336 Grm. gaben 0,120 HO = 18,9 pC.

Danach ist die Verbindung *schwefligsaures Iridiumoxyd* mit der Formel :



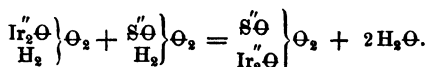
$$IrSO_4 + 4\,HO = \left.\begin{matrix} \overset{''}{S}\Theta \\ \overset{''}{Ir_2}\Theta \end{matrix}\right\}\Theta_2 + 4\,H_2\Theta \text{ *)}.$$

*) Nimmt man in den Chloridverbindungen das einatomige Radical IrCl an, so wird man nothwendig dazu geführt, in den Oxydverbindungen das zweiatomige $\overset{''}{Ir_2}\Theta$ anzunehmen; das blaue Oxydhydrat ist dann $\left.\begin{matrix} \overset{''}{Ir_2}\Theta \\ H_2 \end{matrix}\right\}\Theta_2 + H_2\Theta$.

	berechnet		gefunden		
Ir	99	54,12	54,40	55,00	—
SO_4	48	26,20	25,68	25,40	—
4 HO	36	19,68	—	—	18,9
		100,00.			

Die Zahlen stimmen genau genug, wenn man bedenkt, dafs hier ein amorpher Körper in den anderen übergeführt wird.

Das Salz entsteht nach der Gleichung :



$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{Ir}_2\Theta \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 = \left.\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta \\ \overset{''}{Ir}_2\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2\,H_2\Theta.$$

Die von diesem Oxydsalz abfiltrirte olivengrüne Lösung trübte sich bald beim Stehen an der Luft, und beim almäligen Verdunsten der schwefligen Säure schied sich ein hellgelber krystallinischer Niederschlag ab. Immer aber blieb die darüber stehende Flüssigkeit schwach olivengrün gefärbt. Suchte ich die Abscheidung der Verbindung durch Erwärmen zu befördern, so fiel ein flockiger Niederschlag nieder, der aber nicht so rein gelb war, als das eben erwähnte krystallinische Pulver. Schliefslich beim vollständigen Eindampfen hinterliefs die Lösung eine gummiartige braune Masse, in der aber noch viel von dem gelben Körper zu bemerken war. Jedenfalls hatte ich es hier mit einem Gemisch von Salzen zu thun, und wir werden später sehen, dafs in der That schwefligsaure und schwefelsaure Verbindungen neben einander in Lösung waren.

Der krystallinische, durch längeres Stehen aus der Flüssigkeit abgeschiedene hellgelbe Körper konnte auf einem Filter gesammelt werden und liefs sich mit Wasser auswaschen, denn darin ist diese Verbindung nur in Spuren löslich. Säuren lösen sie aber leicht auf zu grünen Lösungen unter Entwickelung von schwefliger Säure. Mit Kalilauge übergossen wird das Pulver zuerst braun, offenbar unter

Bildung der unten beschriebenen Doppelverbindung, beim Kochen aber wird das braune Pulver allmälig grün, unter Abscheidung von Sesquioxyd, das bald in blaues Oxyd übergeht. Beim Glühen in der Röhre giebt auch diese Verbindung Wasser, schweflige Säure, Schwefelsäure und hinterläfst ein schwarzes Iridiumoxyd. Die Verbindung wurde über Schwefelsäure getrocknet und dann wie das Oxydsalz analysirt, nur konnte das Wasser hier einfach durch Erhitzen auf 160 bis 180° bestimmt werden.

0,2085 Grm. gaben 0,1116 Ir = 53,55 pC. und 0,1955 $BaSO_4$ = 32,18 pC. SO_3.

0,2960 Grm. gaben 0,1596 Ir = 53,92 pC. und 0,2834 $BaSO_4$ = 32,50 pC. SO_3.

0,2080 Grm. gaben 0,0300 HO = 14,42 pC. und 0,1960 $BaSO_4$ = 32,37 pC. SO_3.

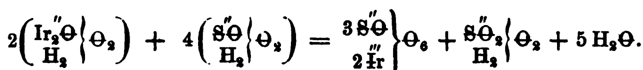
0,2015 Grm. gaben 0,1093 Ir = 53,58 pC.

Demnach ist das Salz *schwefligsaures Iridiumsesquioxyd* mit der Formel :

$$Ir_2\,3\,SO_3 + 6\,HO = \left.\begin{matrix}3\,\overset{''}{S}\Theta\\ 2\,\overset{'''}{Ir}\end{matrix}\right\}\Theta_6 + 6\,H_2\Theta.$$

	berechnet		gefunden			
Ir_2	198	53,23	53,55	53,92	53,58	—
$3\,SO_3$	120	32,24	32,18	32,50	—	32,37
6 HO	54	14,53	—	—	—	14,42
		100,00.				

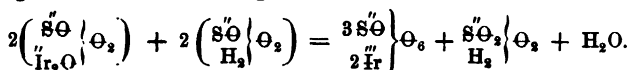
Diese Verbindung entsteht durch Reduction des Iridiumoxyds zu Sesquioxydul, unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure. Nimmt man an, dafs sie zugleich mit der vorhin beschriebenen Oxydverbindung sich bildet, so wäre dabei die Wirkung der schwefligen Säure auf das blaue Iridiumoxydhydrat nach folgender Gleichung zu deuten :



$$2\left(\left.\begin{matrix}\overset{''}{Ir_2}\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2\right) + 4\left(\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2\right) = \left.\begin{matrix}3\,\overset{''}{S}\Theta\\ 2\,\overset{'''}{Ir}\end{matrix}\right\}\Theta_6 + \left.\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 5\,H_2\Theta.$$

Viel wahrscheinlicher aber ist es, dafs sich zuerst das schwefligsaure Iridiumoxyd bildet und darin durch die schwef-

lige Säure das Oxyd in Sesquioxyd übergeführt wird. Dafür spricht ja auch der Umstand, dafs der an dem blauen Oxyd zuerst gebildete graugrüne Körper durch fortgesetzte Einwirkung der schwefligen Säure allmälig in Lösung gebracht wird. Bei obiger Annahme findet die Bildung der Verbindung nach der Gleichung statt :



$$2\left(\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta \\ \overset{''}{Ir}_2\Theta\end{matrix}\Big\}\Theta_2\right) + 2\left(\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta \\ H_2\end{matrix}\Big\}\Theta_2\right) = \begin{matrix}3\,\overset{''}{S}\Theta \\ 2\,\overset{'''}{Ir}\end{matrix}\Big\}\Theta_6 + \begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta_2 \\ H_2\end{matrix}\Big\}\Theta_2 + H_2O.$$

Die bei diesen Reactionen sich bildende Schwefelsäure wird entschieden zersetzend auf das schwefligsaure Salz wirken, sie reicht aber nicht aus, um alle schweflige Säure zu vertreiben; nur $^1/_4$ der in Thätigkeit kommenden schwefligen Säure wird oxydirt, nur $^1/_4$ des Iridiums wird also auch an Schwefelsäure gebunden werden. Die schwefelsauren Iridiumsalze hat nun, wie schon oben erwähnt, Berzelius beschrieben als gummiartige, nicht krystallisirende Massen, und offenbar ist der Rückstand, der beim vollständigen Eindampfen der vom schwefligsauren Iridiumoxyd abfiltrirten Lösung bleibt, schwefelsaures Iridiumsesquioxyd. Leider habe ich es noch nicht vollständig von dem schwefligsauren Salz trennen können, so dafs ich keine Analyse davon machen konnte. Eine nähere Untersuchung der schwefelsauren Iridiumsalze behalte ich mir aber noch vor.

Nahe lag es, zu versuchen, ob diese schwefligsauren Iridiumsalze nicht auch Doppelverbindungen bilden. Das schwefligsaure Iridiumoxyd thut das nicht; wenigstens ist es mir nicht gelungen, solche Verbindungen darzustellen. Das schwefligsaure Iridiumsesquioxyd ist aber leicht in Doppelsalze überzuführen und einige davon habe ich dargestellt.

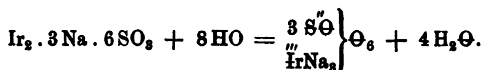
Schwefligsaures Natrium-Iridiumsesquioxyd. — Versetzt man die vom schwefligsauren Iridiumoxyd abfiltrirte olivengrüne Lösung mit überschüssigem kohlensaurem Natron, so schlägt sich ein feinkörniger Niederschlag nieder

von hellgelber Farbe mit einem Stich ins Braune. Dieser Niederschlag enthält Iridium, Natrium und schweflige Säure, aber auch Schwefelsäure; auf diesem Wege bekommt man die Verbindung nicht rein. Leicht gelingt das aber, wenn man zu der olivengrünen Flüssigkeit nur so viel kohlensaures Natron setzt, dafs die Lösung noch klar bleibt. Dann scheidet sich beim Stehen an der Luft allmälig, gerade wie das schwefligsaure Iridiumsesquioxyd, hier die Doppelverbindung ab, an der schon mit blofsen Augen die krystallinische Structur zu bemerken ist. Das Salz wurde auf einem Filter mit Wasser gewaschen, in dem es sich kaum löst. Sodann über Schwefelsäure getrocknet ist es ein hellbraunes Pulver. Bei 150° verliert die Verbindung alles Wasser; beim Glühen giebt sie schweflige Säure aus, unter Zurücklassung eines Gemisches von schwarzem Iridiumoxyd und schwefelsaurem Natron. Die Analyse wurde gemacht wie bei den obigen Verbindungen; zur Bestimmung des Natriumgehaltes wurde das Salz im Wasserstoffstrom reducirt und das entstandene Schwefelnatrium mit Salzsäure ausgezogen.

0,2925 Grm. gaben 0,100 Ir = 34,40 pC. und 0,349 $BaSO_4$ = 41,18 pC. SO_3.

0,4320 Grm. gaben 0,054 HO = 12,50 pC.; 0,134 NaCl = 12,23 pC. Na; 0,1476 Ir = 34,18 pC.

Danach hat das Salz die Formel :



$$Ir_2 . 3Na . 6SO_3 + 8HO = \left.\begin{matrix} 3\,S\overset{''}{\Theta} \\ \overset{'''}{Ir}Na_3 \end{matrix}\right\}\Theta_6 + 4H_2\Theta.$$

	berechnet		gefunden	
Ir_2	198	34,20	34,40	34,18
3Na	69	11,91	—	12,23
$6SO_3$	240	41,45	41,18	—
8HO	72	12,44	—	12,50
		100,00.		

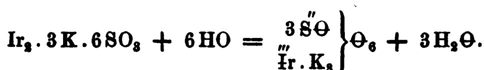
Schwefligsaures Kalium-Iridiumsesquioxyd. — Wendet man statt des kohlensauren Natrons bei der Neutralisation

des Filtrats von schwefligsaurem Iridiumoxyd kohlensaures Kali an, so bekommt man das der oben beschriebenen Natriumverbindung entsprechende Kaliumsalz. Dieses verhält sich ganz dem Natriumsalz analog, nur ist es etwas dunkler gefärbt als dieses.

0,251 Grm. gaben 0,0216 HO = 8,6 pC.; 0,0835 Ir = 32,5 pC.; 0,095 KCl = 19,83 pC. K.

0,460 Grm. gaben 0,530 $BaSO_4$ = 39,6 pC. SO_3; 0,148 Ir = 32,2 pC.

Danach hat das Salz die Formel :



$$Ir_2 . 3K . 6SO_3 + 6HO = \left.\begin{matrix} 3\,\overset{''}{S}\Theta \\ \overset{'''}{Ir} . K_3 \end{matrix}\right\}\Theta_6 + 3H_2\Theta.$$

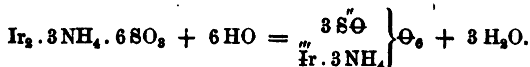
	berechnet		gefunden	
Ir_2	198	32,48	32,5	32,2
3 K	117,6	19,30	19,83	—
6 SO_3	240	39,37	—	39,6
6 HO	54	8,85	8,6	—
		100,00.		

Schwefligsaures Ammonium-Iridiumsesquioxyd. — Wird ganz analog den anderen Doppelsalzen erhalten. In der Farbe stimmt es mit dem Kaliumsalz überein.

0,139 Grm. gaben 0,014 HO = 10,09 pC. und 0,050 Ir = 36,0 pC.

0,406 Grm. gaben 0,1226 Ir = 36,1 pC. und 0,502 $BaSO_4$ = 44,0 pC. SO_3.

Danach hat das Salz die Formel :



$$Ir_2 . 3NH_4 . 6SO_3 + 6HO = \left.\begin{matrix} 3\,\overset{''}{S}\Theta \\ \overset{'''}{Ir} . 3NH_4 \end{matrix}\right\}\Theta_6 + 3\,H_2O.$$

Nach dieser Formel soll es enthalten 36,26 pC. Ir; 43,94 pC. SO_3; 9,90 pC. HO.

Von den diesen Iridiumsalzen analogen Rhodiumverbindungen finden wir nur in der oben angeführten Arbeit von Claus das schwefligsaure Rhodiumsesquioxyd und das Doppelsalz mit schwefligsaurem Kali (fälschlich in der Originalabhandlung und daraus an allen anderen Orten als Ver-

bindung von schwefligsaurem Rhodiumsesquioxyd mit schwefelsaurem Kali angegeben). Diese Salze sind nicht nur in ihrer Form und ihrer Zusammensetzung, sondern auch in ihrem ganzen Verhalten einander sehr ähnlich; in diesen Verbindungen geht also das Iridium ganz mit dem Rhodium, und mit Recht hat Claus immer auf die grofse Aehnlichkeit beider Metalle hingewiesen. Bei der Eintheilung der Platinmetalle stellt aber Claus das Iridium auch neben das Platin, und wie in vielen anderen Verbindungen, so finden wir dieses Verhältnifs auch in den schwefligsauren Salzen ausgesprochen. Dem schon früher von Claus beschriebenen schwefligsauren Iridiumoxydulsalz wenigstens ähnliche Verbindungen finden wir in der Arbeit von Litton und Schnedermann *), und es ist daher, glaube ich, kein Grund vorhanden, an der Existenz von Combinationen der schwefligen Säure mit Iridiumoxydul zu zweifeln. Gewifs wird Claus, wenn er noch zur Wiederholung seiner Arbeit gekommen ist, die früher von ihm gemachten Beobachtungen bestätigt gefunden haben.

Directe Versuche, die ich angestellt habe, machen aber auch die Existenz einer Combination von schwefliger Säure mit Platinoxyd wahrscheinlich.

Platinchlorid wurde mit kohlensaurem Natron eingedampft und der trockene Rückstand zuerst mit Wasser, nachher mit Essigsäure gewaschen, bis alles Natron entfernt war. Das so erhaltene Platinoxydhydrat wurde in Wasser suspendirt und schweflige Säure eingeleitet. Schon nach kurzer Zeit war das Oxyd alles gelöst mit dunkelbraunrother Farbe, die aber allmälig heller wurde, so dafs zuletzt eine ganz farblose Lösung resultirte. Ich glaubte da dieselbe Lösung bekommen zu haben, wie sie Litton und Schnedermann erhielten

*) Diese Annalen XLII, 316.

beim Einleiten von schwefliger Säure in Wasser, in dem Platinoxydul suspendirt war. Um mich davon zu überzeugen, neutralisirte ich die Lösung mit kohlensaurem Kali, bekam dadurch aber nicht, wie jene, einen weifsen, sondern einen gelben krystallinischen Niederschlag. Ueber Schwefelsäure getrocknet hat der Körper ganz die schöne gelbe Farbe des Kalium-Platinchlorids. Die Verbindung enthält Wasser, Platin, Kalium und schweflige Säure. In Wasser löst sie sich in nicht unbeträchtlicher Menge mit gelbgrüner Farbe. Die Lösung scheidet aber beim Eindampfen das Salz wieder pulverförmig ab. Die Analyse ergab noch keine constante Zusammensetzung, offenbar hatte ich es noch mit unreiner Substanz zu thun. Aber aus dem Verhalten des Körpers gegen Salzsäure läfst sich mit gröfster Wahrscheinlichkeit schliefsen, dafs das Platin in der Verbindung als Platinoxyd enthalten ist. In Salzsäure löst sich die Verbindung nämlich sehr leicht auf mit gelber Farbe unter Entwickelung von schwefliger Säure. Dampft man diese Lösung ein, so hinterläfst sie gelbe Krystalle von Kalium-Platinchlorid, rothe Nadeln von Kalium-Platinchlorür und farbloses Chlorkalium. Da nun die freiwerdende schweflige Säure leicht reducirend wirken kann, eine Oxydation aber jedenfalls verhütet, so mufs die dem Platinchlorid entsprechende Platinoxydstufe schon in der ursprünglichen Substanz in Verbindung mit schwefliger Säure gewesen sein. Ob neben diesem schwefligsauren Platinoxyd dann auch noch ein Platinoxydulsalz vorhanden ist, oder ob das Chlorür erst durch Reduction durch die schweflige Säure entsteht, das wird ein näheres Studium dieser nicht uninteressanten Verbindung ergeben.

Carlsruhe, Ende Juni 1865.

Bemerkungen und kleiner Beitrag zur Kenntnifs des Wasserstoffhyperoxyds;

von *C. Hoffmann*,
Lehrer an der Prov.-Gew.-Schule in Schweidnitz.

Bekanntlich erklärt Schönbein die Bildung des Ozons und Wasserstoffhyperoxyds bei der Electrolyse des Wassers durch die Annahme, der gewöhnliche in Wasser befindliche Sauerstoff zerfalle in entgegengesetzt polarisirte Hälften, in $\overset{\circ}{\ominus}$ und $\overset{\circ}{\oplus}$. Der gröfste Theil der entstandenen gegensätzlichen Sauerstoffmodificationen verbinde sich aber in Folge dieses Gegensatzes, welchen man mit Schönbein und Meifsner vortheilhaft als einen electrischen ansehen kann, sofort wieder zu gewöhnlichem, inactivem Sauerstoff, und nur ein Theil des Ozons und des Antozons entgehe der Wiedervereinigung zu gewöhnlichem Sauerstoff. Für diese Ansicht spricht der Umstand, dafs Substanzen wie Chromsäure, Uebermangansäure u. a., welche das Wasserstoffhyperoxyd zerstören, die Ozonmenge vermehren. Ferner läfst sich auch die Erscheinung, dafs durch Electrolyse von kalihaltigem Wasser kein Ozon entsteht, mit Recht für Schönbein's Hypothese anführen. Denn da alkalische Lösungen dem Bestehen von Wasserstoffhyperoxyd nicht günstig sind, so wird in demselben Mafse, wie das Antozon aus seiner Verbindung mit Wasser, als Wasserstoffhyperoxyd, heraustritt, sich dasselbe mit dem Ozon zu gewöhnlichem Sauerstoff vereinigen müssen. Einen gewichtigen Einwand gegen Schönbein's Theorie über das auf electrolytischem Wege entstehende Ozon und HO_2 macht Wiedemann, der auf Grund der Beobachtung von Meidinger, dafs die im HO_2 enthaltene Menge activen Sauerstoffs der des Ozons nicht äquivalent, sondern gröfser sei, bemerkt, dafs Schönbein's

Theorie nur dann aufrecht zu erhalten sei, wenn nachzuweisen ist, dafs aus irgend einem Grunde das Ozon theilweise wieder inactiv werde. Bekanntlich wird aber dasselbe durch Anwendung von Wärme seiner hervorragenden Eigenschaften beraubt, also inactiv. Dies wird in höherem Mafse bei dem unverbundenen Ozon der Fall sein, als bei dem an das Wasser, besonders bei Gegenwart einer Säure, ziemlich fest gebundenen Antozon. Soret *) hat Wasser electrolysirt mit der Vorsicht, dafs die auf dem Durchgang des Stroms beruhende Erwärmung möglichst vermieden wird, und dadurch Ozonmengen erhalten, die gröfser waren, als die bis dahin beobachteten. Allerdings folgt hieraus noch nicht die Aequivalenz des im HO_2 enthaltenen und des freien activen Sauerstoffs, dieselbe ist durch weitere Versuche erst festzustellen, jedenfalls aber wird die Möglichkeit derselben dadurch wahrscheinlich gemacht. — Bei dem aufserordentlichen Interesse, welches die Untersuchungen Schönbein's über den activen Sauerstoff und namentlich über die gegensätzlichen Zustände desselben allgemein hervorgerufen, hat wohl jeder Chemiker Schönbein's Versuche wiederholt. Dem Lehrer der Chemie wird es aber zur Pflicht, bei der hohen wissenschaftlichen Bedeutung des Ozons und seiner beiden Gegensätze, als auch in Anbetracht der Wirkungen desselben im Haushalt der Natur, bei chemisch-technischen Processen, wie z. B. in der Bleicherei, Essigfabrikation u. s. w., seinen Zuhörern die Wirkungen und Eigenschaften des Ozons und Antozons, beziehentlich des wichtigsten Antozonids, des HO_2, vorzuführen. Die Darstellung des letzteren Körpers nach der Thénard'schen Methode hat ihre grofsen Schwierigkeiten, und nur sehr geübten Händen wird es bei Befolgung aller Vorsichtsmafsregeln gelingen, befriedigende Resultate

*) Diese Annal. CXXVII, 38.

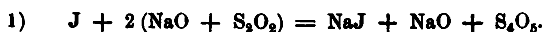
zu erhalten. Brauchte man nur sehr verdünnte Lösungen desselben, so konnte man sich Schönbein's Methode der langsamen Oxydation der Metalle bei Gegenwart von Wasser bedienen. Man schüttelte amalgamirtes Zink mit Wasser und Luft und erhielt so eine wasserstoffhyperoxydhaltige Lösung, mit der man die wichtigsten Reactionen, wie z. B. die Bläuung von Jodkaliumstärke bei Gegenwart einer geringen Menge Eisenvitriol, die Entstehung eines blauen Niederschlags in einer neutralen Mischung von Kaliumeisencyanid und Eisenoxydlösung, die Entfärbung des übermangansauren Kali's in saurer Lösung, die Entfärbung des Indigo's bei Gegenwart einer Spur Eisenvitriol u. s. w. zeigen konnte. Obschon die mit destillirtem Wasser und Zink erhaltenen Lösungen nur $^1/_{48000}$ bis $^1/_{45000}$ an HO_2 enthalten, treten die erstgenannten Reactionen doch mit aufserordentlicher Schärfe hervor. Weniger gut gelingt mit so verdünnten Lösungen die Entfärbung des Indigo. Für letztere Reaction wende man zur Darstellung des HO_2 sehr schwach angesäuertes Wasser an, wodurch der Gehalt an HO_2 auf das achtfache *) vom vorigen gebracht werden kann. Eine Methode, welche in kurzer Zeit noch *bedeutend reichere* Lösungen von HO_2 liefert, wird in Nachstehendem angegeben werden. Indem ich die Schönbein'schen Angaben über die Entstehung von HO_2 bei der langsamen Oxydation der Metalle beim Nachexperimentiren in jeder Beziehung bestätigt fand, versuchte ich auch den Gehalt der Flüssigkeiten an HO_2 zu ermitteln. Schönbein geht bekanntlich von einer Normal-Wasserstoffhyperoxydlösung aus, deren Gehalt an HO_2 z. B. $^1/_{24000}$ beträgt. Wenn 20 Cubikcentimeter von dieser mit SO_3 schwach angesäuerten Flüssigkeit beispielsweise 24 Tropfen einer Normal-Permanganatlösung zu entfärben im Stande waren,

---

*) Pogg. Ann. CXII, 295.

so war der Gehalt an HO_2 eines durch Schütteln von Zinkamalgam mit Wasser und Luft erhaltenen Wassers, von welchem 20 CC. nur 8 Tropfen übermangansaures Kali zu entfärben vermochten, nur $^1/_{72000}$.

Nach zahlreichen Versuchen fand ich, dafs diese verdünnten HO_2-haltigen Lösungen mit hinreichender Genauigkeit auf jodometrischem Wege bestimmt werden können, wenn man, wie es in diesem Falle wohl gestattet sein dürfte, sich mit approximativen Zahlen begnügt und die weiter erörterten Vorsichtsmafsregeln nicht verabsäumt. Die durch Schütteln von amalgamirtem Zink mit Wasser und Luft erhaltenen HO_2 haltigen Flüssigkeiten wurden in eine Lösung reinen Jodkaliums gegossen, welche mit einigem Stärkekleister und sehr geringen Mengen Eisenvitriollösung vermischt war. Sämmtliche Proben bestätigten die Zweckmäfsigkeit dieser Reihenfolge der auf einander reagirenden Körper, auf welche Meifsner aufmerksam macht. Nach dem Zusatz dieser höchst verdünnten HO_2-Lösungen mufste stets einige Zeit gewartet werden (wenn das HO_2 völlig frei von Säure war circa 10 Minuten, enthielt dasselbe aber etwas Säure $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde), ehe sämmtliches HO_2 zur Wirkung gelangt war. Der Grund dafür ist in dem Umstande zu suchen, dafs die durch so aufserordentlich geringe Mengen Eisenvitriol eingeleitete Zersetzung des HO_2 nur allmälig erfolgt, besonders bei Gegenwart von Säure. Man sieht diefs sehr deutlich an der vom Röthlichblauen bis zum reinsten Blau fortschreitenden Farbenveränderung. Läfst man der Einwirkung der vorerwähnten Körper nicht die genügende Dauer, so erscheint, nachdem man durch unterschwefligsaures Natron farblos titrirt hat, nach kurzer Zeit die blaue Jodstärke wieder. Folgende Formeln geben ein Bild über die die Farbenveränderungen bedingenden Vorgänge :


1) $J + 2(NaO + S_2O_2) = NaJ + NaO + S_4O_5$.


2) $NaJ + HO_2 = NaO + HO + J$.

Dafs die eintretende Zersetzung des KJ bei all diesen Versuchen, auch wenn das mit Zink und Luft geschüttelte Wasser schwach sauer ist, zunächst nur von HO_2 und nicht von der sehr verdünnten Säure herrührt, ergaben vielfach angestellte directe Versuche. Bei den Verdünnungen der Säure, mit denen experimentirt wurde, zersetzte die Säure allein das KJ immer erst nach *viel* längerer Zeit, erst nach Stunden.

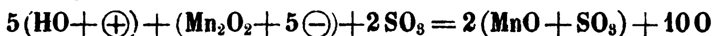
100 Grm. HO_2-Lösung, erhalten durch Schütteln von amalgamirtem Zink und sehr schwach angesäuertem Wasser, schieden aus der mit sehr wenig Eisenvitriol versetzten Lösung von KJ 0,019 Grm. Jod ab, entsprechend 0,0025 Grm. HO_2. Die Flüssigkeit enthielt also $^1/_{40000}$ an HO_2.

Bei einem anderen Versuche schieden 150 Grm. HO_2-haltiges Wasser, welches auf dieselbe Weise wie beim vorigen Versuch, nur durch etwas länger andauerndes Schütteln dargestellt worden war, 0,02219 Grm. Jod ab, entsprechend 0,00297 Grm. HO_2. Der HO_2-Gehalt der Flüssigkeit betrug demnach $^1/_{25000}$.

So wurde eine grofse Anzahl derartiger Bestimmungen gemacht, die mehr oder weniger genau mit den Schönbein'schen Angaben übereinstimmten, zu denselben wenigstens durchaus nicht im Widerspruch stehen. Die auf jodometrischem Wege, sowie auch die mittelst übermangansauren Kali's gemachten Bestimmungen ergaben stets nur einen sehr geringen HO_2-Gehalt eines Wassers, das mit Zink und Luft geschüttelt worden war. Die Methode, den Gehalt eines mit SO_3 angesäuerten Wassers an HO_2 durch verdünnte Kalipermanganatlösung zu bestimmen, ist nach meinen Versuchen noch empfehlenswerther, als die vorige, aber nicht anwendbar, wenn die HO_2-haltige Lösung, wie diefs bei der einen

bald zu erwähnenden Darstellungsmethode der Fall ist, eine organische Säure, etwa Weinsäure, enthält.

Es ist, wie sich das aus Allem ergiebt, was man über das Verhalten des HO_2 zu Ozoniden weifs, anzunehmen, dafs bei Gegenwart von Säure 5 Aeq. HO_2 1 Aeq. Mn_2O_7 zu 2 Aeq. MnO reduciren :



$$5(HO+\oplus)+(Mn_2O_2+5\ominus)+2SO_3=2(MnO+SO_3)+10O$$

Der Titer der Kalipermanganatlösung war so gestellt, dafs 15 CC. durch 0,1 Grm. Fe oder 0,128 Grm. FeO entfärbt wurden. 1 CC. Permanganatlösung entsprach also 0,0085 Grm. FeO oder 0,002 Grm. HO_2. Mit dieser Lösung wurde der Gehalt des HO_2 in Flüssigkeiten, die nach folgender Methode bereitet wurden, ermittelt. Schönbein fand *), dafs die Antozonide des Kaliums, Natriums u. s. w., mit Wasser behandelt, nicht blofs O entwickeln, sondern dafs die alkalische Lösung auch HO_2 enthalte. Der Gedanke liegt wohl nahe, durch Entfernen des Alkali's den Gehalt an HO_2 anzureichern. — Stellt man sich durch Verbrennen von Kalium, indem man dasselbe in einem Porcellantiegel schmelzt und alsdann auf die geschmolzene Masse mittelst eines Gebläses einen Luftstrom leitet, eine an KO_3 reiche, gelblichgrüne Masse dar, welche man in kleinen Portionen in ziemlich concentrirte Kieselflufssäure einträgt, so entwickelt sich allerdings ziemlich viel O, während sich Kieselfluorkalium bald und gut absetzt. Die Flüssigkeit, welche man vortheilhaft durch einen geringen Ueberschufs der angewandten Kieselflufssäure sauer läfst, ist bedeutend reicher an HO_2, als die durch langsame Oxydation der Metalle erhaltene. 25 Grm. HO_2 haltige Lösung, in vorstehender Weise erhalten und mit verdünnter SO_3 versetzt, erforderten 17 CC. Permanganatlösung, entsprechend 0,034 Grm. HO_2. Der HO_2-

*) Pogg. Ann. CVI, 314.

Gehalt der Flüssigkeit betrug demnach $^{1}/_{735}$. — Kühlt man die Kieselflufssäure gut ab, z. B. durch ein Gemisch von roher Salzsäure und Glaubersalz, so steigt der Gehalt an HO_2 leicht auf das Doppelte und darüber. 25 Grm. HO_2-haltige Flüssigkeit in angedeuteter Weise dargestellt, entfärbten 35 CC. übermangansaures Kali, entsprechend 0,07 Grm. HO_2. Der Gehalt an HO_2 betrug hiernach $^{1}/_{357}$. — Durch Eintragen von KO_3 in Weinsäure erhält man ebenfalls verhältnifsmäfsig recht reiche Lösungen an HO_2, deren Gehalt aber, der freien Weinsäure wegen, nicht durch Uebermangansäure, sondern auf jodometrischem Wege zu bestimmen ist.

Das vorstehende Verfahren, reine und verhältnifsmäfsig concentrirte HO_2-haltige Flüssigkeiten darzustellen, dürfte sich, wegen der Leichtigkeit und Schnelligkeit der Darstellung, besonders für Vorlesungsversuche, vielleicht auch für andere Zwecke empfehlen.

Ueber die Einwirkung der Jodsäure auf einige organische Verbindungen;

von Dr. *Hermann Peltzer.*

Zu den folgenden Versuchen über die Einwirkung der Jodsäure auf organische Verbindungen wurde ich durch eine Reaction der Chlorsäure auf Benzol veranlafst. Letztere wollte ich mit Salpetersäure als Oxydationsmittel des Benzols anwenden, und zwar in der Art, dafs ich Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht im Verhältnifs von 2 Aequivalenten auf 1 Aequivalent chlorsaures Kalium und mehr denn 1 Aeq. Benzol bei Gegenwart von salpetersaurem Silber einwirken

liefs. Die Reaction tritt bald beim Umschütteln ein und wird anfangs sehr heftig : reichliche Gasentwickelung und starke Temperaturerhöhung findet statt, so dafs Abkühlung nöthig ist. Chlorsilber scheidet sich hierbei zwar ab, aber es wird nicht alles Chlor vom Silber gebunden, sondern das Chlor tritt mit dem Benzol in Wechselwirkung, ja die Gegenwart des Silbers ist sogar überflüssig oder schädlich, da ohne Silber die Reaction auf gleiche Art verläuft und dasselbe Product entsteht. Es ist dieses ein bräunlich gefärbtes Oel, welches fast dasselbe spec. Gewicht wie Wasser hat, und gewürzhaft, bald aber unangenehm reizend riecht. Zur Reindarstellung wurde es mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und auf dem Wasserbade im trockenen Kohlensäurestrom vom restirenden Benzol befreit. Es läfst sich nicht unzersetzt destilliren; das Thermometer steigt plötzlich über 250° C. und es destillirt unter Zersetzung der Substanz eine gelbliche, nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit über, im Rückstande bleibt kohlige Substanz.

Die Analyse führte zu der Formel :



$$\Theta_{12}H_{10}N\Theta_2Cl = \left\{ \begin{matrix} \Theta_6H_5 . Cl \\ \Theta_6H_5 . N\Theta_2 \end{matrix} \right\}.$$

Bei dieser Reaction liefs sich kein intermediäres Oxydationsproduct nachweisen; die Chlorsäure hat hier also, wenn man von der gleichzeitigen Einwirkung der Salpetersäure absieht, chlorirend gewirkt und ihr Sauerstoff verbrennt einen Theil der Substanz zu den letzten Oxydationsproducten, zu Kohlensäure und Wasser. Die Reaction erfolgt nach dem Schema :



$$\Theta_nH_m + Cl\Theta_3H = \Theta_nH_{m-1}Cl + H_2\Theta + \Theta_2.$$

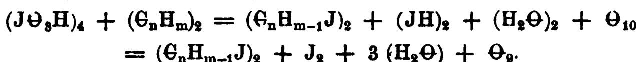
Es lag die Vermuthung nahe, dafs die Jodsäure eben so einwirken müsse und dafs so die Bildung vieler bis jetzt noch nicht darstellbarer Jodverbindungen ermöglicht werde, und zwar diefs um so mehr, weil das Auftreten von redu-

cirend wirkendem Jodwasserstoff. durch den freiwerdenden Sauerstoff verhindert werden mufs. In der That verläuft bei der Jodsäure die Reaction ebenfalls wesentlich nach dem Schema :



$$C_nH_m + JO_3H = C_nH_{m-1}J + H_2O + O_2;$$

der freiwerdende Sauerstoff wirft sich auf einen Theil der Substanz und verwandelt diesen, ohne Bildung intermediärer Oxydationsproducte, in Kohlensäure und Wasser. Würde sich vorübergehend Jodwasserstoff bilden, so müfste dieser nach folgender Gleichung zersetzt werden :



$$(JO_3H)_4 + (C_nH_m)_2 = (C_nH_{m-1}J)_2 + (JH)_2 + (H_2O)_2 + O_{10}$$
$$= (C_nH_{m-1}J)_2 + J_2 + 3\,(H_2O) + O_9.$$

Ich gehe jetzt zu einer nur *vorläufigen* Mittheilung und kurzen Beschreibung meiner noch *unvollständigen* Versuche über *).

Das durch Einwirkung der Chlorsäure und Salpetersäure auf Benzol entstehende Oel von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}NO_2Cl$ wird durch Alkalien, kohlensaure Alkalien, Barythydrat leicht zersetzt, jedoch ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, ein reines Zersetzungsproduct auf diesem Wege zu erhalten; die Analysen gaben mir keine befriedigenden Resultate; es ist auch noch Stickstoff vorhanden, ob als Verunreinigung, lasse ich dahin gestellt; eine Bestimmung gab nur 1,9 pC. N. Die Einwirkung scheint übrigens sehr weit zu gehen. Wenn man die ursprüngliche Substanz in weingeistiger Lösung mit Barytwasser digerirt, so entsteht neben Chlorbaryum eine braune Fällung, eine Barytverbin-

*) Ich thue dieses nur nothgedrungen, weil ich durch mündliche Mittheilung zufällig erfahren habe, dafs Prof. Kekulé denselben Gegenstand bearbeitet und auf ähnliche Weise Jodphenyl dargestellt hat. Die Publication desselben ist mir unbekannt, da ich mir *die Berichte der Academie in Brüssel*, worin sie enthalten ist, noch nicht habe verschaffen können.

dung, die theilweise gelöst ist. Durch Fällung des überschüssigen Baryts aus der Lösung mit Kohlensäure, des gebundenen Baryts mit verdünnter Schwefelsäure und Schütteln mit Aether wird eine braune syrupartige Masse ausgezogen, die eigenthümlich riecht und nach längerem Stehen unter der Luftpumpe Krystalle absetzt. Sie giebt keine Reaction auf Phenylalkohol (z. B. die violette Färbung des ätherschwefelsauren Salzes mit Eisenchlorid). Dieselbe syrupartige Masse erhält man durch Zersetzung mit weingeistiger Kalilösung, in beiden Fällen aber ist die Ausbeute gering. Eben so wenig wie die Analyse dieser Substanz gab mir die Analyse der Verbindung, die durch Einwirkung von Schwefelsäurehydrat aus ihr entsteht, ein bestimmtes Resultat. Die Substanz löst sich in concentrirter Schwefelsäure und nach der Digestion dieser Lösung auf dem Wasserbade, Erkalten, Verdünnen mit Wasser, Zusatz von überschüssigem kohlensaurem Calcium oder Baryum erhält man in Lösung ein Calcium- oder Baryumsalz, die nach dem Eindampfen der Lösung als braune, getrocknet spröde, aber rasch zerfliefsliche Salze zurückbleiben.

Es scheint sich hier eine interessante Verbindung zu bilden, deren Untersuchung in Folge der geringen Ausbeute und der schwierigen Reindarstellung mit Hindernissen zu kämpfen hat, die ich aber noch zu überwinden hoffe; allem Anschein nach bilden sich nämlich wasserstoffreichere Körper.

Andere Derivate aus der primären Verbindung darzustellen habe ich mit eben so wenigem Erfolge versucht, so z. B. mit Essigsäurehydrat und essigsaurem Natrium; mit Essigsäurehydrat und essigsaurem Silber; oder essigsaurem Blei im Kolben und im zugeschmolzenen Rohr; endlich durch Reduction mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak.

Jodsäure und Benzol. — Die Jodsäure habe ich anfangs direct als freie Säure angewandt, denselben Dienst leistet

aber ein jodsaures Salz, das durch eine äquivalente Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt wird. Das jodsaure Salz stellt man sich am Besten dar, indem man chlorsaures Kalium mit Jod, ziemlich viel Wasser und einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure zusammenbringt und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaction beruht im Wesentlichen auf der Deplacirung des Chlors durch Jod; als bestes Verhältnifs nimmt man nahezu gleiche Gewichtstheile Jod und chlorsaures Kalium (etwa 42 : 40); man verdampft zur Trockne, erhitzt wieder mit Wasser und erhält dann durch Einengen und Erkalten der Flüssigkeit die gröfste Menge des (neutralen und sauren) jodsauren Salzes krystallinisch abgeschieden.

Diese kann man nochmals umkrystallisiren und trocknet sie dann scharf.

Jodphenyl, C_6H_5J, entsteht durch längeres Erhitzen von Benzol mit Jodsäure oder einer Mischung von jodsaurem Kalium mit verdünnter Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr, bis in demselben kein Druck mehr entsteht (Verhältnifs : 1 Gewichtstheil Benzol und 2 Gewichtstheile Jodsäurehydrat: oder 1 Benzol und 2,5 jodsaures Salz mit der hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure). Das beim Aufblasen des Rohres entweichende Gas ist Kohlensäure.

Das entstandene rothe Oel wird mit verdünnter Kalilauge, dann mit Wasser gewaschen, mit Aether extrahirt, von diesem durch Destillation im Wasserbade befreit und getrocknet. Es ist ein gelblich-weifses, aber bald sich röthlich färbendes Oel, viel schwerer wie Wasser, leicht löslich in Aether und in Alkohol und nicht ganz unlöslich in Wasser, dem es seinen eigenthümlichen Geruch mittheilt. Den Siedepunkt habe ich noch nicht genau bestimmt; bei einem vorläufigen Versuche destillirte es unter theilweiser Zersetzung und Zurücklassung von kohliger Materie; das Thermometer stieg rasch bis gegen 200° C. Nach den Angaben von

Schützenberger, welcher das Jodphenyl zuerst durch Einwirkung von Chlorjod auf benzoësaures Natrium dargestellt hat (Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1861, S. 349 und für 1862, S. 251), liegt der Siedepunkt bei 185° C. und die gefundene Dampfdichte ist 7,36.

Das Jodphenyl wird von Kalihydrat beim Erwärmen auf dem Wasserbade nicht angegriffen; Natriumamalgam regenerirt aus ihm Benzol; Essigsäurehydrat (in welchem sich Jodphenyl löst) und essigsaures Natrium wirken auch im zugeschmolzenen Rohr nur schwierig ein; auch mit Cyansilber geht die Bildung des Cyanphenyls nur langsam vor sich; es entsteht ein nach bitteren Mandeln riechendes Oel, das mit Kalihydrat erhitzt unter Ammoniakentwickelung *Benzoësäure* liefert.

Bei der Darstellung des Jodphenyls entsteht auch eine geringe Menge eines krystallinischen Körpers; unter dem Mikroscop zeigen sich garben- und büschelförmig vereinigte breite Nadeln; es ist dieses vielleicht der in der oben citirten Abhandlung als $Ɵ_6H_4J_2$ angegebene Körper.

Naphtalin und Jodsäure. — Die Reaction geht ziemlich leicht bei mäfsigem Erhitzen vor sich; es bildet sich eine schwere dicke braune Flüssigkeit und ziemlich viel Kohlensäure. Ein Ueberschufs an Jodsäure ist zur vollständigen Umänderung des Naphtalins nöthig, da sich dieses sonst nicht leicht entfernen läfst. Das Product wird am Besten mit kohlensaurem Natrium und mit Wasser gewaschen, und zuletzt vom Wasser durch Auflösen in Aether und Abheben getrennt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine schwere braune, nach Jod und Naphtalin riechende Flüssigkeit, die der Analyse zufolge gröfstentheils aus *Jodnaphtyl*, $Ɵ_{10}H_7J$, zu bestehen scheint und nach längerem Stehen über Schwefelsäure und Kali zu einer syrupartigen Masse wird,

falls sie nicht ganz rein ist; ihre vollständige Reinigung ist mir einstweilen noch nicht gelungen.

Durch Behandlung mit weingeistiger Kalilauge, Zusatz von Wasser und Salzsäure (zur Zersetzung der Kaliumverbindung des Alkohols) und Extraction mit Aether erhält man kleine, helle Krystallblättchen, die allmälig aus dem unreinen Auszuge krystallisiren und wohl mit der von Griefs als Naphtylalkohol $C_{10}H_8O$ angesprochenen Substanz identisch sind. Griefs hat dieselbe aus der aus salpetersaurem Naphtalidin und salpetriger Säure resultirenden Verbindung Salpetersäure-Diazonaphtal ($C_{10}H_6N_2 . NHO_3$) durch Zersetzung mit kochendem Wasser erhalten (Chem. Centralblatt, 1863, S. 126).

Anstatt die Einwirkung der Jodsäure bei erhöhter Temperatur im zugeschmolzenen Rohr vor sich gehen zu lassen, kann man sich der concentrirten Schwefelsäure zur Zersetzung des jodsauren Salzes bedienen und die Reaction im Kolben vornehmen. Sie verläuft bei zweckmäfsiger Verdünnung der Schwefelsäure (1 Thl. Wasser, 3 Thle. concentrirte Schwefelsäure) so ruhig und allmälig, dafs man bei fortwährendem Umschütteln mitunter gelinde erwärmen mufs. Aus 1 Gewichtstheil Naphtalin und 2 Gewichtstheilen jodsaurem Salz mit viel Schwefelsäure erhält man ein naphtalinfreies und ziemlich reines Jodid, das nur etwas Jod gelöst hat und leicht zurückbehält. Jodphenyl läfst sich eben so darstellen; ja dieser bequemere Weg dürfte überhaupt zu einer ergiebigeren und reineren Darstellung der Jodide führen.

Benzoësäure und Jodsäure. — Auf Benzoësäure wirkt die Jodsäure eben so ein, wie auf die beiden Kohlenwasserstoffe; es bildet sich unter starker Kohlensäureentwickelung Jodbenzoësäure, $C_7H_5JO_2$. — Es ist diefs wohl die beste Methode ihrer Darstellung. Griefs hat sie zuerst erhalten durch Zersetzung des Azobenzalanins mit Jodwasserstoff, und ganz

kürzlich haben D. Kunze und H. Hübner (diese Annalen CXXXV, 106) sie einer weiteren Untersuchung unterworfen, von welcher ich in Folge dessen abgelassen habe. Mir scheint das wesentlichste Moment zu sein, dafs auf obige Weise die Jodbenzoësäure direct dargestellt werden kann.

Die Benzoësäure wird mit einem Ueberschufs von jodsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure (wenigstens 1 Theil Benzoësäure auf 2 Thle. jodsaures Salz) im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, bis kein Druck mehr entsteht (hierzu ist längere Zeit erforderlich; der Druck ist anfangs sehr stark). Die gebildete zusammengebackene gelbliche und rothe Masse wascht man mit Wasser und etwas schwefliger Säure ab, kocht darauf kurz mit Wasser und giefst dieses noch ziemlich warm ab. Darauf wird der Rückstand mit ganz verdünntem Alkohol ausgewaschen und mit kohlensaurem Baryum auf dem Wasserbade digerirt, die ganz heifse Lösung abfiltrirt und die erste Krystallisation zur Reindarstellung der Säure benutzt, welche aus der Lösung des Salzes in heifsem Wasser durch Salzsäure in feinen, weifsen, äufserst leichten Krystallen gefällt wird und beim Erkalten sich fast vollständig ausscheidet. Diese Methode ist freilich umständlich und mit Verlust verbunden; ich habe sie auch nur befolgt, weil ich sicher gehen und ganz reine Säure zur Analyse darstellen wollte.

Die Analyse des Barytsalzes entsprach der Formel: $\left.\begin{matrix}C_7H_4JO\\Ba\end{matrix}\right\}O + 2\,H_2O$, und nach der Jodbestimmung ist die freie Säure dem entsprechend zusammengesetzt: $\left.\begin{matrix}C_7H_4JO\\H\end{matrix}\right\}O$.

Die Eigenschaften der freien Säure, so weit ich sie untersucht habe, stimmen mit den in der oben citirten Abhandlung angegebenen überein; ich gebe nur als Ergänzung an, dafs sie sich unter dem Mikroscop als aus warzenförmig ver-

einigten Nädelchen bestehend zeigt; das Baryumsalz stellt kleine glänzende Krystallnadeln dar und das Ammoniumsalz büschelförmig vereinigte platte Nädelchen. Das Ammoniumsalz giebt folgende Reactionen :

Mit salpetersaurem Silber entsteht ein schwerer weifser körniger Niederschlag, der in kochendem Wasser etwas löslich ist; mit essigsaurem Blei ein weifser, beim Kochen leicht löslicher Niederschlag; mit Sublimatlösung entsteht ebenfalls eine weifse, mit Kupfervitriol eine bläuliche Fällung. Der Niederschlag mit Eisenchlorid ist weifslich, mit einem Stich in's Gelbliche und wird beim Erhitzen braun; er könnte vielleicht zur Unterscheidung der Jodbenzoësäure von der Benzoësäure dienen.

Versuche über die Einwirkung der Jodsäure auf Terpentinöl, $\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{16}$, habe ich auch begonnen; die Einwirkung geht schon in der Kälte vor sich und bei mäfsigem Erwärmen bildet sich ein dunkel gefärbtes jodhaltiges Oel und Harz.

Aufserhalb der s. g. aromatischen Gruppe stehende Körper werden wahrscheinlich auf andere Weise angegriffen; ich wollte diefs zunächst bei der Weinsäure und dem Glycerin untersuchen. Würde aus Glycerin ein Substitutionsproduct entstehen, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_3\mathrm{H}_4\mathrm{J}\\ \mathrm{H}_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$, so wäre vielleicht eine bequeme Methode zur Darstellung der interessanten, von Carius neuerdings (diese Annalen CXXXIV, 71) dargestellten zuckerähnlichen Körper gefunden worden. Die Zersetzung scheint aber anders zu verlaufen. Es bildet sich unter reichlicher Jodabscheidung eine geringe Menge einer leichten jodhaltigen Flüssigkeit und eine stark sauer reagirende Säure; ob diese nun Glycerinsäure ist oder eine andere, wird die weitere Untersuchung ergeben.

Heidelberg, Laboratorium von Prof. Carius, 15. August 1865.

Ueber das Siliciummethyl und die Kieselsäure-Methyläther;

von *C. Friedel* und *J. M. Crafts* *).

Siliciummethyl. — Die Darstellung des Siliciummethyls ist schwieriger als die des Siliciumäthyls; doch sind wir nach einigen Versuchen dahin gelangt, die erstere Verbindung in genügender Menge zu erhalten. Wir haben zuerst versucht, sie durch die Einwirkung von Chlorsilicium auf Quecksilbermethyl darzustellen. Nachdem wir beide Flüssigkeiten zusammen in geschlossenem Gefäfse mehrere Stunden auf 180 bis 200^{0} erhitzt hatten, sahen wir im Innern der Röhre Krystallblättchen sich abscheiden, die leicht als Quecksilbermethyl-Chlorür zu erkennen waren. Durch Destillation des flüssigen Theiles des Inhalts der Röhre mit Kali, Behufs der Zerstörung des überschüssigen Chlorsiliciums, isolirten wir unangegriffen gebliebenes Quecksilbermethyl und eine kleine Menge einer sehr flüchtigen Flüssigkeit, die uns die Eigenschaften des Siliciummethyls zu besitzen schien.

Da dieser Versuch immerhin zeigte, dafs die Einwirkung des Chlorsiliciums auf das Quecksilbermethyl nur schwierig vollständig zu erhalten ist, versuchten wir, die erstere Chlorverbindung auf Zinkmethyl einwirken zu lassen. Zu diesem Ende wandelten wir einen Theil des uns übrig bleibenden Quecksilbermethyls zu Zinkmethyl um, und erhitzten das Product mit der entsprechenden Menge Chlorsilicium während einiger Stunden auf etwa 200^{0}. Die Einwirkung beginnt erst bei 180^{0}, und um sie vollständig sein zu lassen mufs man die Temperatur während einiger Zeit auf 200^{0} erhalten. Die

---

*) Bulletin de la Société chimique de Paris 1865, III, 356.

Röhre enthält dann Chlorzink als weifses Pulver, und durch Destillation und Behandlung mit Kalilösung kann man eine gewisse Menge derselben flüchtigen Flüssigkeit isoliren, deren wir bereits erwähnten.

Die Darstellung des Zinkmethyls mittelst Quecksilbermethyl ist lang und mühsam. Wir haben defshalb versucht, das Zinkmethyl direct durch Einwirkung des Jodmethyls auf Zink darzustellen, wie diefs Butlerow bereits in kleinerem Mafsstab gethan hat. Wir haben in dem Frankland'schen Digestor Jodmethyl mit einem Ueberschufs von Zinkdrehspähnen auf 120° erhitzt; dabei wurde dafür Sorge getragen, dafs der Apparat von Zeit zu Zeit, nachdem er vorher gut erkaltet war, geöffnet wurde, um die Gase ausströmen zu lassen *). Wir haben durch Destillation des Inhalts des Digestors nicht ganz reines Zinkmethyl erhalten, sondern dasselbe enthielt noch eine kleine Menge Jodmethyl. Diese Flüssigkeit wurde in den Digestor mit Zink und Chlorsilicium eingeschlossen, was ohne Uebelstand geschehen konnte, denn wir hatten uns vorher davon überzeugt, dafs das Chlorsilicium, selbst in der Hitze, auf Zink wie auch auf Natrium nicht einwirkt.

Nachdem der Apparat 12 Stunden lang auf etwa 120° erhitzt worden war, um das Jodmethyl vollends zu Zinkmethyl umzuwandeln, und dann während 10 Stunden auf 200°, erkalteten wir ihn mittelst Eis bevor wir ihn öffneten, um die

*) Es ist gut, diese Gase anzuzünden, oder wenigstens das Einathmen derselben zu vermeiden, denn sie scheinen sehr giftig zu sein. Sie haben auf den einen von uns viel stärker eingewirkt als das Quecksilbermethyl, mit welchem letzteren Körper wir ziemlich lange Zeit und in ziemlich beträchtlichen Quantitäten ohne Unannehmlichkeiten gearbeitet haben. Ein trauriges Ereignifs hat indessen in der letzten Zeit bewiesen, dafs auch er keineswegs unschädlich ist.

Gase herauszulassen; dann destillirten wir, wobei die Producte in auch mit Eis abgekühlten Vorlagen verdichtet wurden, behandelten mit Kalilösung und destillirten abermals. Wir wollen noch bemerken, dafs es wichtig ist, das Chlorsilicium und das Zinkmethyl möglichst in äquivalenten Mengen anzuwenden; ein erheblicher Ueberschufs des einen oder des anderen Körpers würde, indem er lebhaft auf die Kalilösung einwirkt, einen grofsen Theil des flüchtigen Productes verlieren lassen.

So haben wir schliefslich eine klare Flüssigkeit isolirt, die specifisch leichter ist als Wasser, bei 30 bis 31° siedet, und mit heller Flamme unter Verbreitung eines aus Kieselsäure bestehenden Rauches brennt. Die Analysen und die Dampfdichte derselben stimmen mit der Formel $Si(\text{Є}H_3)_4$ des Siliciummethyls überein. Gefunden wurden 53,81 (diese Analyse war etwas zu rasch gegangen) und 54,47 pC. C und 13,63 und 13,46 pC. H; es berechnen sich 54,54 pC. C und 13,63 pC. H. Die Dampfdichte, nach Gay-Lussac's Verfahren bei 100° bestimmt, wurde zu 3,058 gefunden; sie berechnet sich für eine Condensation auf 2 Volume (H_2 = 2 Vol.) zu 3,045.

Wir haben versucht, das Silicium im Siliciummethyl nach einem Verfahren zu bestimmen, welches wir für die Analyse des Siliciumäthyls angewendet hatten und das darin besteht, die Verbindung in einer zugeschmolzenen Röhre mit rauchender Salpetersäure zu erhitzen, den aus Kieselsäure bestehenden Rückstand mit Kali zu behandeln, mit überschüssiger Salpetersäure einzudampfen, mit Wasser zu behandeln und die Kieselsäure auf einem Filter zu sammeln. Bei dem Siliciummethyl kam noch die Schwierigkeit hinzu, dafs es in ein Glaskügelchen eingeschlossen in die Röhre gebracht werden mufste, was für das, bei einer viel höheren Temperatur siedende Siliciumäthyl nicht nöthig war. Eine noch

gröfsere Schwierigkeit ergab sich daraus, dafs das Siliciummethyl der Einwirkung der Salpetersäure äufserst hartnäckig widersteht. Nachdem wir bei einem ersten Versuch die Röhre zwei Tage lang auf 200° erhitzt hatten, ergab es sich, dafs noch ein grofser Theil des Siliciummethyls unangegriffen geblieben war. Bei einem zweiten Versuch wurden 0,223 Grm. Siliciummethyl mit einem grofsen Ueberschufs von rauchender Salpetersäure 40 Stunden lang auf 250 bis 300° erhitzt; es wurden 0,1405 Grm. Kieselsäure erhalten, entsprechend 29,85 pC. Silicium, während sich 31,81 pC. berechnen; vielleicht war die Zersetzung des Siliciummethyls doch noch nicht ganz vollständig gewesen, oder es hatte bei den schwierigen Manipulationen dieser Analyse ein Verlust stattgefunden. Noch zwei andere Versuche wurden begonnen, aber die Röhren widerstanden dem Druck nicht.

Jedenfalls kann kein Zweifel bezüglich der Zusammensetzung der untersuchten Flüssigkeit bleiben; dieselbe ist Siliciummethyl $Si(CH_3)_4$. Auffallend grofs ist die Differenz zwischen dem Siedepunkt dieser Verbindung und dem des homologen Siliciumäthyls. Letzteres siedet bei 152,5°. Die Differenz ist 122°, was für CH_2 etwa 30° ausmacht. Aus dem Folgenden ergiebt sich, dafs für die Methyläther der Kieselsäure diese Differenz bis unterhalb 10° sinkt.

Methyläther der Kieselsäure. — Im Beginn unserer Arbeit über die Aetherarten der Kieselsäure haben wir Holzgeist auf Chlorsilicium einwirken lassen; wie Ebelmen *) haben auch wir Producte erhalten, die sich rasch bräunten, übelriechend waren und sich nicht reinigen liefsen; wir haben bemerkt, dafs sie alle Chlor enthalten. — Nachdem wir erkannt hatten, dafs die in den Alkoholen enthaltenen Radicale an die Stelle der in den zusammengesetzten Aethern

*) Diese Annalen LVII, 346.

enthaltenen treten können *), hofften wir in dieser Reaction ein Mittel zu finden, die Methyläther der Kieselsäure zu erhalten. Holzgeist, welcher durch Behandlung mit Chlorcalcium, Abscheiden mittelst Wasser und wiederholtes Destilliren über Natrium gereinigt war, wurde mit Kieselsäure-Aethyläther in eine Glasröhre eingeschlossen und das Gemische während 20 Stunden auf 210° erhitzt. Der Inhalt der Röhre gab dann als Hauptproduct nach mehreren fractionirten Destillationen eine zwischen 143 und 147° siedende Flüssigkeit, dann noch andere Producte von viel höheren Siedepunkten. Die zwischen 143 und 147° übergegangene Flüssigkeit ergab bei der Analyse Zahlen, welche der Zusammensetzung eines gemischten Aethylmethyläthers der Kieselsäure $Si(CH_3)_2(C_2H_5)_2O_4$ entsprachen :

	I	II*)	III**)	berechnet
C	38,90	39,89	40,61	40,00
H	8,94	9,20	9,00	8,88
Si	15,51	—	—	15,55

*) Bei nochmaliger Rectification von I zwischen 143 und 147° übergegangenes Product. — **) Product einer anderen Darstellung; die zwischen 145 und 147° übergegangene Portion.

Es ist beachtenswerth, dafs unter den Bedingungen unserer Versuche und selbst bei Anwendung eines grofsen Ueberschusses von Holzgeist das hauptsächlichste Product und das einzige, das sich leichter isoliren liefs, dieser gemischte Aether war. Bei einem in der bestimmten Absicht, an Methyl reichere gemischte Aether zu erhalten, angestellten Versuch, wo der Kieselsäure-Aethyläther 15 Stunden lang mit einem Ueberschufs von Holzgeist auf 250° erhitzt, dann destillirt und das oberhalb 150° übergehende Product noch einmal mit einem Ueberschufs von Holzgeist erhitzt wurde, fanden wir, dafs die gröfste Menge der gebildeten Verbindungen immer zwischen 143 und 147° überging; das

*) Diese Annalen CXXX, 198 u. CXXXIII, 207.

bei nochmaliger Destillation zwischen 145 und 147° Uebergegangene gab das Material zu der oben unter III mitgetheilten Analyse ab. Wenn sich Kieselsäure-Methyläther, $Si(CH_3)_4O_4$, und die 1 und 3 At. Aethyl neben 3 und 1 At. Methyl enthaltenden Aetherarten bilden, wie diefs wahrscheinlich ist, können sie doch nur in viel geringerer Menge entstehen.

Die gleichzeitige Bildung einer beträchtlichen Menge einer sehr wenig flüchtigen und offenbar den Polykieselsäureäthern, über welche wir bereits Einiges angegeben haben *), entsprechenden Flüssigkeit liefs sich nur aus der Annahme erklären, dafs der angewendete Holzgeist, ungeachtet aller Behufs der Entwässerung dieses Körpers angewendeten Sorgfalt, doch noch etwas Wasser enthalten habe. Wir haben festgestellt, dafs sich bei der Reaction keine Spur Aethyloxyd noch Methyloxyd bildete. Wir haben ferner erkannt, dafs bei nochmaligem Erhitzen des Ueberschusses des schon einmal angewendeten Methylalkohols mit Kieselsäure-Aethyläther viel mehr gemischter Aether und eine geringere Menge von der weniger flüchtigen Flüssigkeit erhalten wurde. Es veranlafste uns diese Thatsache, der Entwässerung des Holzgeistes eine besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden. Wir haben erkannt, dafs oft wiederholte (8 bis 10) Destillationen dieses Körpers über Natrium und Natriummethylat nicht hinreichen, ihn vollständig zu entwässern; wahrscheinlich wird, wenn der Wassergehalt unter eine gewisse Grenze gesunken ist, das Natriummethylat nicht mehr durch die Flüssigkeit zersetzt. Besseren Erfolg gewährt die Anwendung der wasserfreien Phosphorsäure. Der 2- bis 3mal über Natrium, dann über eine kleine Menge wasserfreier Phosphorsäure destillirte Holzgeist beginnt bei 65,5° zu sieden, verliert den

*) Bulletin de la Société chimique 1863, V, 238.

ihm sonst gewöhnlichen unangenehmen Geruch, um einen an den des Aethylalkohols erinnernden anzunehmen, und bräunt sich dann nicht mehr in Berührung mit Natron. So gereinigt und entwässert giebt er bei der Einwirkung auf Kieselsäure-Aethyläther nur noch Spuren der Polykieselsäure-Verbindungen.

Diese Wahrnehmungen bezüglich der Schwierigkeit, den Holzgeist rein zu erhalten, liefsen uns vermuthen, dafs die Erfolglosigkeit der von Ebelmen und von uns angestellten Versuche, den Kieselsäure-Methyläther direct durch Einwirkung des Chlorsiliciums auf Methylalkohol zu gewinnen, auf der Unreinheit des angewendeten Methylalkohols beruht haben könne. Der folgende Versuch bewies uns die Richtigkeit dieser Vermuthung.

Der in der oben angegebenen Weise gereinigte und entwässerte Holzgeist verhält sich, wenn allmälig in einen Chlorsilicium enthaltenden Kolben gebracht, zu dem Chlorsilicium gerade so wie gewöhnlicher Alkohol; er bräunt sich nicht stärker als der letztere. Nach einer kleinen Zahl fractionirter Destillationen lassen sich leicht zwei Hauptproducte isoliren, ein bei 120 bis 122° und ein bei 201 bis 202,5° siedendes, deren ersteres sich fast ausschliefslich bildet, wenn der Holzgeist vollkommen entwässert war; das erstere Product ist der normale Kieselsäure-Methyläther, $Si(CH_3)_4O_4$, das andere die von der verdoppelten Kieselsäureformel sich ableitende Aetherart $Si_2(CH_3)_6O_7$.

Die bei unseren ersten Versuchen erhaltenen Producte waren noch nicht ganz rein und die Analyse wies für sie einen Ueberschufs im Kohlenstoffgehalt nach, was vermuthlich auf der Anwesenheit von einer kleinen Menge Alkohol in unserem Holzgeist beruhte. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, haben wir reinen Methylalkohol aus oxalsaurem Methyl, das seinerseits mit grofser Sorgfalt gereinigt wurde,

bereitet; die Reinheit dieses Methylalkohols wurde durch die Analyse constatirt. Nach dem Entwässern mittelst Natrium und wasserfreier Phosphorsäure bräunte sich dieser Holzgeist nicht mit Chlorsilicium, und er gab die bereits angegebenen Producte. Bei einer Operation, die mit Holzgeist ausgeführt wurde, welcher mit dem normalen Kieselsäure-Aether erhitzt gewesen war, ging die ganze Menge des Einwirkungsproductes zwischen 121 und 126° über.

Bei der Analyse ergab dieses Product 31,56 pC. C, 7,98 H und 18,52 Si; es enthielt noch 0,27 pC. Cl. Es wurde mit reinem Methylalkohol eine Stunde lang auf 180° erhitzt; das Product enthielt nach der Rectification keine Spur Chlor mehr, es ging zwischen 121 und 122° über und ergab 31,68 pC. C, 7,95 H und 18,57 Si. Nach der Formel $Si(CH_3)_4O_4$ berechnen sich 31,58 pC. C, 7,89 H und 18,42 Si.

Der *Kieselsäure-Methyläther* $Si(CH_3)_4O_4$ ist eine farblose Flüssigkeit von ziemlich angenehmem ätherartigem Geruch. Er ergab (bei 190°) die Dampfdichte 5,380; sie berechnet sich für eine Condensation auf 2 Volume zu 5,264. Das specifische Gewicht ist bei 0° = 1,0589. Die Verbindung ist ziemlich löslich in Wasser; die Lösung bleibt klar und läfst erst nach einigen Wochen gallertartige Kieselsäure sich ausscheiden. Sie brennt unter Ausstofsung weifser Dämpfe. Durch Feuchtigkeit wird sie ziemlich rasch zersetzt, und wässeriger Methylalkohol wandelt sie zu condensirten Aethern um.

Die bereits erwähnte Verbindung $Si_2(CH_3)_6O_7$ (*disilicate hexaméthylique*) bildet sich bei der Darstellung des vorhergehenden normalen Aethers, wenn der angewendete Holzgeist schwach wasserhaltig ist. Auch durch Erhitzen des normalen Aethers mit Holzgeist, welcher die theoretisch nöthige Menge Wasser enthält, kann sie dargestellt werden. Sie siedet, wie bereits angegeben, bei 201 bis 202,5°. Sie

gleicht übrigens in ihren Eigenschaften sehr dem normalen Aether.

Sie ergab 28,04 pC. C, 6,95 H und 22,00 Si. Die bei der Dampfdichte-Bestimmung im Ballon zurückgebliebene Substanz ergab 27,80 pC. C und 6,99 H. Nach der Formel $Si_2(CH_3)_6O_7$ berechnen sich 27,90 pC. C, 6,97 H und 21,70 Si.

Das specifische Gewicht dieser Verbindung ist 1,1441 bei 0°. Die Dampfdichte wurde (bei 263°) zu 9,19 gefunden; sie berechnet sich für eine Condensation auf 2 Volume zu 8,93.

Es ist uns bis jetzt noch nicht gelungen, in bestimmter Weise andere condensirte Kieselsäure-Aether zu isoliren, obgleich wir viele Producte von höherem Siedepunkt und gröfserem Siliciumgehalt, als der der letztbesprochenen Verbindung, aufgesammelt und analysirt haben.

Nach den hier mitgetheilten Untersuchungen correspondiren die Methyl-Verbindungen des Siliciums ganz genau den Aethyl-Verbindungen.

Wir haben bei der Besprechung des Siliciummethyls die grofse Differenz der Siedepunkte dieser Verbindung und des Siliciumäthyls hervorgehoben. Für die Aether der Kieselsäure ist im Gegentheil die Siedepunktsdifferenz sehr klein; sie beträgt für den normalen Aethyl- und Methyläther nur 44°, oder nur 11° für je 1 CH_2. Die Differenz zwischen den Siedepunkten der Disilicate beträgt 33°, oder etwa 5° für je 1 CH_2. Körper, die sich so nahe stehen und so grofse Variationen zeigen, können nützlich sein für die Untersuchung der Gesetze, welchen die Siedepunkte der homologen Verbindungen folgen.

Ueber die Umwandlung der inactiven Weinsäure zu Traubensäure;

von *V. Dessaignes* *).

Ich habe gezeigt, dafs eine kleine Menge inactiver Weinsäure entsteht, wenn man die gewöhnliche Weinsäure oder die Traubensäure längere Zeit der Einwirkung der Wärme aussetzt, oder wenn man sie längere Zeit mit Chlorwasserstoffsäure kochen läfst. Ist unter diesen Umständen die nur innerhalb enger Grenzen stattfindende Umwandlung diefs defshalb, weil die inactive Weinsäure selbst einer Umwandlung im entgegengesetzten Sinne unterliegt? Um hierüber zu entscheiden, habe ich bei 200° trockene inactive Weinsäure destillirt, bis etwa der dritte Theil der Säure flüchtige Producte gegeben hatte. Die übergegangene Flüssigkeit besteht vorzugsweise aus Brenztraubensäure. In dem Rückstand in der Retorte, welcher nur schwach gefärbt ist, bilden sich nach langer Zeit einige Krystalle, welche unverändert gebliebene inactive Weinsäure sind. Die Mutterlauge von diesen Krystallen, die ein dicker Syrup ist, wurde zur Hälfte mit Ammoniak neutralisirt, und es wurden nun aus ihr, durch oft wiederholte Krystallisationen, zwei saure Salze erhalten : das eine, ein wenig lösliches Salz, bildete etwa den dritten Theil der Masse, und ich habe aus ihm Traubensäure abgeschieden, welche leicht von der gewöhnlichen Weinsäure zu unterscheiden ist; das andere, löslichere Salz war nur das saure Ammoniaksalz der inactiven Weinsäure.

---

*) Bulletin de la société chimique de Paris (1865) III, 34.

Die inactive Weinsäure wandelt sich also unter denselben Umständen, unter welchen sie aus Traubensäure entsteht, in Traubensäure um, und kann somit indirect zu rechtsdrehender und zu linksdrehender Weinsäure gespalten werden. Ich habe mich auch davon überzeugt, dafs bei längerem Kochen der in Chlorwasserstoffsäure gelösten inactiven Weinsäure sie theilweise zu Traubensäure umgewandelt wird.

Beiträge zur Kenntnifs der Glycolamidsäuren;

von *W. Heintz.*

Bei Gelegenheit der ersten Entdeckung der Glycolamidsäuren hatte ich die Behauptung aufgestellt *), dafs bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Monochloressigsäure in der Kochhitze neben Glycocoll, Diglycolamidsäure und Triglycolamidsäure auch Glycolsäure entstehe, eine Angabe, die mir durch einen späteren Versuch **), bei welchem ich nach sehr anhaltendem Kochen der Mischung keine Spur Glycolsäure aufzufinden im Stande war, widerlegt zu sein schien, indem ich annahm, dafs in dem früheren Falle nur defshalb Glycolsäure mit aufgetreten sei, weil das Kochen vor Zersetzung der ganzen Menge der angewendeten Monochloressigsäure beendet und der unzersetzte Rest dieser Säure dann bei den weiteren Operationen in Glycolsäure umgewandelt worden sei.

---

*) Diese Annalen CXXII, 280 *.

**) Daselbst CXXIV, 298 *.

Neuerlich habe ich mich aber bei Gelegenheit der Prüfung der Methode zur Darstellung der Glycolamidsäuren, welche ich früher *) als wahrscheinlich die beste hingestellt hatte, überzeugt, dafs allerdings auch eine kleine Menge Glycolsäure bei jener Operation entsteht, von der ich mit Bestimmtheit behaupten zu können glaube, dafs sie wenigstens zum Theil der Monochloressigsäure ihren Ursprung verdankt.

Es fand sich nämlich in den Producten auch etwas Oxalsäure, doch war ihre Menge dem Anscheine nach viel geringer, als die der Glycolsäure, so dafs ich glaube, dafs wenn auch ein Theil dieser letzteren durch Zersetzung der die Monochloressigsäure verunreinigenden Dichloressigsäure entstanden ist, der gröfsere Theil doch der Monochloressigsäure entstammt.

Wird eine Lösung der Monochloressigsäure mit Ammoniak übersättigt und unter stetem Ersatz des verdunsteten Ammoniaks und Wassers gekocht, bis eine Probe der mit Silberlösung ausgefällten Flüssigkeit durch weiteres Kochen mit Ammoniak nach Entfernung des Silbers nicht von Neuem durch Silberlösung gefällt wird, so kann nach möglichstem Auskrystallisiren des Salmiaks durch Kochen mit Bleioxydhydrat und Wasser alles Ammoniak verjagt, die Triglycolamidsäure und die Glycolsäure, sowie das Chlor in nahezu unlösliche Verbindungen verwandelt werden, während die Diglycolamidsäure und das Glycocoll, erstere wenigstens, wenn man das Unlösliche nicht mit zu wenig heifsen Wassers auszieht, als Bleisalze in Lösung gehen.

Zur Scheidung der Glycolsäure und der Triglycolamidsäure habe ich die Methode sehr bequem gefunden, den Bleiniederschlag durch verdünnte Schwefelsäure kochend zu

*) Diese Annalen CXXIV, 301 *.

zersetzen, die überschüssige Schwefelsäure durch Barythydrat genau auszufällen und dann den Niederschlag so lange mit Wasser auszukochen, bis aus der Lösung beim Erkalten nichts mehr auskrystallisirt. Durch weiteres Verdunsten der Lösungen erhält man noch mehr Triglycolamidsäure, die durch Umkrystallisiren unter Mitanwendung von etwas Schwefelwasserstoff zur Entfernung der letzten Spur schwefelsauren Blei's leicht vollständig rein erhalten werden kann. Ist die Flüssigkeit bis zu einem kleinen Volum abgedampft, so sättigt man sie mit Kalkhydrat, fällt mit Alkohol den glycolsauren Kalk *), wascht ihn mit Alkohol und krystallisirt ihn aus der wässerigen Lösung um.

Hat man den Bleiniederschlag nicht mit genügenden Mengen Wasser gewaschen, so ist in der Flüssigkeit auch Diglycolamidsäure vorhanden. Diese scheidet sich aus der Mutterlauge, aus welcher sich die Triglycolamidsäure ausgesondert hat, erst, wenn sie syrupdick geworden ist, aus, und zwar in der Form des salzsauren Salzes, welche Verbindung ich bei dieser Gelegenheit aufgefunden habe. Das Nähere über diesen Korper weiter unten.

Zur Reindarstellung der Diglycolamidsäure und des Glycocolls habe ich die sie enthaltende Flüssigkeit nach Entfernung des Blei's durch Schwefelwasserstoff mit überschüssigem kohlensaurem Zinkoxyd zur Trockne gebracht und den Rückstand, der aus diglycolamidsaurem Zink besteht, mit Wasser ausgezogen.

Die wässerige Lösung setzt beim Eindunsten noch etwas diglycolamidsaures Zink ab, das zu dem erst erhaltenen Niederschlage hinzugethan werden kann.

---

*) Eine Probe des bei diesem Versuch gewonnenen lufttrockenen glycolsauren Kalks verlor bei 150° C. getrocknet 28,68 pC. Wasser und die so getrocknete Substanz hinterliefs 29,24 pC. Kalk. Die Theorie verlangt 27,5 pC. Wasser und 29,47 pC. Kalk.

Zur Zersetzung dieses Niederschlages ist die Methode, durch Salzsäure und Alkohol die Diglycolamidsäure zu scheiden, unbrauchbar, da der Niederschlag viel Zink enthält. Es gelingt aber sehr leicht, alles Zink durch Schwefelwasserstoff in Schwefelzink zu verwandeln, während die Diglycolamidsäure in Lösung geht, die dann durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden kann.

Aus der das Glycocoll enthaltenden Flüssigkeit kann ebenfalls leicht durch Schwefelwasserstoff das Zink entfernt werden, und man erhält durch Zusatz von Alkohol zu dem mit etwas Ammoniak neutralisirten Filtrat eine reichliche Krystallisation von Glycocoll. Bei Zusatz von immer mehr Alkohol scheidet sich endlich ein Syrup aus, der noch eine kleine Menge Triglycolamidsäure aber nur eine Spur Diglycolamidsäure enthält. Erstere kann aus diesem Rückstande durch Kochen mit überschüssigem Barythydrat unter Ammoniakentwickelung in Form des fast unlöslichen triglycolamidsauren Baryts ausgeschieden werden, während aus der davon getrennten Flüssigkeit durch genaues Ausfällen des Baryts mittelst schwefelsauren Kupferoxyds und Kochen der Lösung mit Kupferoxydhydrat noch eine nicht unbedeutende Menge Glycocollkupfer erhalten werden kann.

Die weiter oben erwähnte salzsaure Diglycolamidsäure entsteht, wenn Diglycolamidsäure in verdünnter Salzsäure aufgelöst und die Lösung eingedunstet wird. Die Verbindung ist sehr leicht im Wasser auflöslich, krystallisirt aber doch aus dieser Lösung in groſsen blätterigen Krystallen heraus, welche sehr dünne, rechtwinkelige Tafeln bilden, deren Ecken nahezu aber nicht vollkommen gerade abgestumpft sind. Die ebenen Winkel, welche die Tafelflächen zeigen, betragen circa 132 und 138°. Die Krystalle erscheinen als gerade rhombische Prismen, deren scharfe Kante sehr stark abgestumpft ist. Auf die stumpfe Prismenkante ist eine Zu-

schärfungsfläche unter einem Winkel von circa 132° gerade aufgesetzt. Die Endflächen konnte ich an keinem Krystall deutlich genug erkennen. In Alkohol löst sich diese Verbindung auch auf, aber schwerer als in Wasser. Die kochende concentrirte Lösung setzt beim Erkalten kleine prismatische Krystalle der Verbindung ab. Beim Verdunsten der Lösung neben Schwefelsäure erhält man auch nur kleine aber glänzende Krystalle. Setzt man zu der alkoholischen Lösung Aether, so fällt die Verbindung als ein weifses krystallinisches Pulver zu Boden.

Zur analytischen Untersuchung dieser Verbindung schien mir, da ich mich durch einen directen Versuch überzeugt hatte, dafs durch Einkochen der Verbindung mit Kupferoxydhydrat, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und Zersetzen des darin nicht Löslichen mit Schwefelwasserstoff reine Diglycolamidsäure abgeschieden werden kann, eine Chlor- und eine Stickstoffbestimmung vollkommen genügend. Sie haben folgende Resultate geliefert :

I. 0,2398 Grm. der bei 110° getrockneten und dabei nicht wesentlich an Gewicht verlierenden Substanz lieferten 0,1995 Grm. Chlorsilber.

II. 0,2625 Grm. gaben 0,1605 Grm. Platin.

Diefs ergiebt :

	I.	II.	berechnet	
Kohlenstoff	—	—	28,32	4 Ɵ
Wasserstoff	—	—	4,72	8 H
Sauerstoff	—	—	37,76	4 Θ
Stickstoff	—	8,68	8,26	1 N
Chlor	20,57	—	20,94	1 Cl
			100,00.	

Hiernach ist die Formel für die Verbindung $\text{Ɵ}^4H^7N\Theta^4 + ClH$; die Diglycolamidsäure ist also immer noch so basischer Natur, dafs sie, obgleich sie sich wie eine zweibasische Säure verhält, doch auch andererseits wie ein Ammoniak sich

mit Säuren verbinden kann. Es ist daher die rationelle Formel:



$N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\H\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\H\end{matrix}\right\}O\\H\end{matrix}\right.$ für dieselbe vollständig gerechtfertigt, durch welche nicht nur ihre zweibasische, sondern auch ihre einsäurige Natur ausgedrückt wird. — Ein Versuch, eine Platinchloridverbindung der salzsauren Diglycolamidsäure darzustellen, führte zu keinem günstigen Resultat, obgleich doch aus demselben auf die Existenz einer solchen Verbindung geschlossen werden darf. Wird nämlich eine alkoholische Lösung derselben mit Platinchlorid versetzt, so entsteht kein Niederschlag; fügt man Aether hinzu, so fällt eine orangegelbe syrupartige Flüssigkeit nieder, für deren Reinheit keinerlei Bürgschaft vorhanden ist, die aber eine solche Verbindung sein mufs, weil unter gleichen Umständen die salzsaure Diglycolamidsäure nicht als Flüssigkeit, sondern als krystallinisches Pulver gefällt wird.

Weitere Versuche, Verbindungen der Diglycolamidsäure mit Sauerstoffsäuren darzustellen, haben ergeben, dafs auch solche Verbindungen existiren.

Löst man Diglycolamidsäure in der äquivalenten Menge Salpetersäure unter Zusatz von Wasser auf, so bildet sich eine farblose Lösung, aus welcher durch Alkohol, besonders aber auf Zusatz von Aether, ein krystallinischer Niederschlag ausgesondert wird, der jedoch, mit Aether vollkommen ausgewaschen, gänzlich frei von Salpetersäure ist. Verdampft man dieselbe im Wasserbade, so entweicht ebenfalls Salpetersäure und schliefslich bleibt bei wiederholtem Abdampfen im Wasserbade reine Diglycolamidsäure zurück.

Verdampft man die salpetersaure Lösung der Diglycolamidsäure unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure, so wird schliefslich die syrupdicke Masse vollkommen trocken.

Sie bedeckt sich zuerst mit einer durchsichtigen eisähnlichen Decke und besteht nach vollkommenem Eintrocknen aus farblosen, durchsichtigen, krystallinisch erscheinenden Massen, an denen ich keine bestimmte Form erkennen konnte.

Diese Substanz ist nicht Diglycolamidsäure, denn sie löst sich nicht nur in Wasser äufserst leicht auf, sondern zieht sogar Feuchtigkeit aus der Luft an, so dafs sie zerfliefst, und Salpetersäure läfst sich sehr leicht darin nachweisen. Sie ist vielmehr die salpetersaure Diglycolamidsäure, wie durch eine Stickstoffbestimmung nachgewiesen worden ist, bei welcher 0,3385 Grm. der gepulverten, unter der Luftpumpe vollkommen getrockneten Substanz 43,0 CC. Stickstoff (bei 19° C. und 0,746 M. Barometerstand) gaben. Diefs entspricht 14,27 pC. Die Rechnung verlangt nach der Formel : $\left.\begin{matrix} NΘ^2 \\ N\left[\left(\left.\begin{matrix}Θ^2H^2Θ \\ H\end{matrix}\right\} Θ\right)^2, H^2\right.\end{matrix}\right\}Θ$ 14,29 pC. Stickstoff.

Löst man Diglycolamidsäure in der äquivalenten Menge vorher mit etwas Wasser verdünnter Schwefelsäure heifs auf, so scheidet sich beim Erkalten der concentrirten Lösung eine reichliche Menge von Schwefelsäure freier Diglycolamidsäure aus. Auf diese Weise gelingt es also nicht, ein neutrales schwefelsaures Salz derselben darzustellen.

Setzt man aber noch eben so viel Schwefelsäure zu dieser Mischung, als sie schon enthält, so kann die heifse Lösung im Wasserbade zum dicken Syrup eingedampft werden, ohne dafs eine Ausscheidung der Diglycolamidsäure eintritt. Beim Erkalten der so concentrirten Lösung wird dieselbe anfänglich nicht fest. Aber nach mehreren Stunden beginnt die Abscheidung einer aus feinen Nadeln bestehenden krystallinischen Masse, die allmälig selbst über das Niveau der Flüssigkeit hinaus wächst. Mit wenig Alkohol mischt sich diese Lösung. Vermehrt man jedoch die Menge

des Alkohols allmälig, so trübt sie sich, aber die Trübung verschwindet beim Kochen. Beim Erkalten scheiden sich dann kleine Krystalle aus, welche durch Zusatz von Aether noch bedeutend vermehrt werden können. Kocht man diesen Körper mit absolutem Alkohol, so löst sich ein Theil desselben unzersetzt, ein anderer Theil aber giebt die Schwefelsäure ab, während Diglycolamidsäure ungelöst bleibt. Löst man letztere in wenig Wasser und fällt und wascht sie mit Alkohol, so ist sie vollkommen frei von Schwefelsäure. Hieraus ergiebt sich, dafs man bei Darstellung der schwefelsauren Verbindung das Waschen mit Vorsicht ausführeu, namentlich nicht mit heifsem Alkohol und wohl auch nicht zu anhaltend geschehen lassen darf, wenn die Verbindung unzersetzt bleiben soll.

Indessen besteht auch die aus heifsem Alkohol krystallisirte Substanz nicht aus der sauren, sondern vielmehr aus der neutralen schwefelsauren Verbindung. Ich fand in einer bei 100 bis 105° getrockneten Probe davon nur 21,78 pC. Schwefelsäure, während die saure schwefelsaure Diglycolamidsäure 34,63 pC. enthalten müfste. Dagegen sind in der neutralen schwefelsauren Diglycolamidsäure der Theorie nach 21,98 pC. Schwefelsäure.

Eine zweite Probe eben so dargestellter Substanz, die aber aus einer einen sehr geringen Ueberschufs an Schwefelsäure enthaltenden Mischung und zwar erst durch Aether ausgeschieden war, enthielt 22,94 pC. Schwefelsäure. Die Substanz war bei 110 bis 113° getrocknet worden, bei welcher Temperatur indessen eine sehr langsame Gewichtsabnahme stattgefunden hatte.

Eine dritte Probe der Substanz, welche aus der nach der zweiten Probe abfiltrirten Flüssigkeit durch weiteren Zusatz von Aether gefällt und nur ausgeprefst, dann aber

bei 110 bis 115° C. sehr anhaltend getrocknet worden war, enthielt 23,42 pC. Schwefelsäure.

Eine andere Probe dieser letzteren Substanz endlich, welche bei 100° bis höchstens 105 C. getrocknet worden war, wobei schliefslich Constanz des Gewichts erzielt wurde, enthielt 21,81 pC. Schwefelsäure.

Hieraus ergiebt sich, dafs zwar in wässeriger Lösung die neutrale schwefelsaure Diglycolamidsäure nicht beständig ist, dafs sie vielmehr in freie Diglycolamidsäure und saure schwefelsaure Diglycolamidsäure übergeht, dafs aber diese Verbindung, wenn sie in Alkohol gelöst wird, in freie Schwefelsäure und neutrale schwefelsaure Diglycolamidsäure zerfällt, welche ihrerseits bei einer 105° C. übersteigenden Temperatur einer Zersetzung unterliegt, wodurch sie an Gewicht abnimmt, während ihr Schwefelsäuregehalt steigt.

Die schwefelsaure Diglycolamidsäure bildet sehr kleine prismatische Kryställchen, die in Wasser sich leicht lösen, aber dann beim Verdunsten Diglycolamidsäure absetzen, und durch Alkohol, namentlich kochenden, in diese Säure und saure schwefelsaure Diglycolamidsäure zersetzt werden. In der Wärme sintert diese Substanz zusammen und zwar um so leichter, je weniger vollständig sie vorher vom Wasser befreit ist. Ist diefs möglichst vollkommen geschehen, so geschieht es kaum bei 100° C. Bei 110° ist dieselbe vollständig zusammengeschmolzen, bildet jedoch keine klare, dünnflüssige Flüssigkeit, sondern eine undurchsichtige, sehr dickflüssige Masse.

Auch die Triglycolamidsäure löst sich in concentrirter heifser Salzsäure in reichlicher Menge, so dafs eine syrupdicke Lösung entsteht. Beim Erkalten scheidet sich auch nur eine kleine Menge der Säure aus, welche aber keine

Salzsäure gebunden enthält. Verdünnt man diese Lösung mit Wasser, so fällt die Säure zumeist nieder. Ueberläfst man die Lösung freiwilliger Verdunstung, so krystallisirt ebenfalls die Säure ohne Salzsäure zu binden heraus. Fällt man die Lösung durch Alkohol, so wird ebenfalls die reine Triglycolamidsäure ausgeschieden.

Verdünnte Schwefelsäure löst diese Säure ebenfalls leichter als Wasser. Beim Erkalten der damit in der Kochhitze gesättigten Lösung scheidet sich ein Theil der Säure unverändert aus. — Concentrirte Schwefelsäure löst die Säure bei gelindem Erwärmen. Verdünnt man diese Lösung mit Wasser, so fällt die Säure nieder ohne Schwefelsäure zu binden. Erhitzt man dagegen die Lösung in concentrirter Schwefelsäure stärker, so schwärzt sie sich unter Entwickelung eines sehr heftig riechenden Dampfes und Absatz eines weifsen Sublimats (wohl Dioxymethylen).

Hiernach scheint die Triglycolamidsäure eigentliche Verwandtschaft zu den Säuren nicht zu haben. Indessen da sie sehr schwer in Wasser löslich ist, so liegt die Vermuthung nahe, dafs die schwache Verwandtschaft derselben zu den Säuren in wässeriger Lösung nicht zur Wirksamkeit kommen kann, wegen ihrer Fähigkeit sich aus diesen Lösungen in fester Gestalt auszuscheiden. Defshalb habe ich noch zwei Versuche bei Abwesenheit von Wasser angestellt.

Leitet man trockenes salzsaures Gas über gepulverte Triglycolamidsäure, so verändert sich letztere nicht. Weder bei 100° C. noch bei gewöhnlicher Temperatur wird davon das Gas absorbirt.

Löst man Triglycolamidsäure in möglichst wenig heifser Schwefelsäure so auf, dafs noch keine Gasentwickelung eintritt, so scheidet die Lösung beim Erkalten eine feste Substanz aus, die auf einem porösen Stein unter eine Glocke neben Schwefelsäure gebracht leicht trocken wird. Reibt

man diese weifse pulverige Substanz zwischen Fliefspapier, so nimmt dieses anfänglich daraus keine Flüssigkeit auf. Nach kurzer Zeit jedoch ballt sich das Pulver zusammen, wird feucht, und feuchtet nun auch das Fliefspapier. Diese Erscheinung kann kaum anders erklärt werden, als dafs auch die Triglycolamidsäure eine Verbindung mit der Schwefelsäure bildete, welche aber schon durch die Feuchtigkeit der Luft, die sie begierig anzieht, zerfällt in Triglycolamidsäure und verdünnte Schwefelsäure.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, dafs, wenn auch die Triglycolamidsäure noch eine geringe Verwandtschaft zu den Mineralsäuren besitzt, doch salzartige Verbindungen derselben in reinem Zustande nicht dargestellt werden können.

Für die Diglycolamidsäure gilt aber entschieden, dafs sie, ungeachtet sie eine starke Säure ist, doch ihre ammoniakartige Natur nicht verleugnet, da sie sich sowohl mit Basen als auch mit Säuren verbinden kann, und letztere Verbindungen in ganz analoger Weise gebildet werden, wie die des Ammoniaks.

Halle, den 12. August 1865.

Ueber den Sulfocyanessigsäureäther, den Thioglycolsäureäther und den Thiodiglycolsäureäther;

von *Demselben*.

Werden äquivalente Mengen Schwefelcyankalium und Monochloressigsäureäther mit absolutem Alkohol in einem Kolben mit umgekehrtem Kühler erhitzt, so scheidet sich

bald eine bedeutende Menge Chlorkalium aus und nach 12stündigem Erhitzen ist die Gesammtmenge des Monochloressigsäureäthers zersetzt. Destillirt man nun den Alkohol ab und zieht man den Rückstand mit Aether aus, so nimmt dieser den gebildeten Sulfocyanessigsäureäther auf.

Von der klar filtrirten, vielfach mit kleinen Mengen Wasser geschüttelten ätherischen Lösung kann, nachdem sie durch Chlorcalcium entwässert ist, der Aether im Wasserbade abdestillirt werden, worauf der Rückstand der Destillation unterworfen werden mufs.

Bei einem ersten Versuch fand ich, dafs bei Destillation dieses Aethers über freiem Feuer der Kochpunkt desselben von 210 bis 230° zwar nur langsam, aber doch fortwährend steigt und dafs ein sehr bedeutender schwarzer Rückstand bleibt, während das Destillat gelbroth gefärbt erscheint. Als dieses letztere in derselben Weise noch einmal destillirt wurde, waren die Erscheinungen nahezu dieselben. Es ergiebt sich daraus, dafs diese Operation selbst eine theilweise Zersetzung des gebildeten Aethers bedingt. Das gewonnene Destillat färbte sich an der Luft tief roth, eine Eigenschaft, welche der reine Aether, wie ich später fand, nicht besitzt.

Um denselben im reinen Zustande zu gewinnen, mufs man ihn im Vacuum destilliren. In diesem Falle kocht er schon bei einer 200° nicht erreichenden Temperatur. Bei möglichster Evacuation lag sein Kochpunkt bei etwa 180° C. Aber auch in diesem Falle blieb in der Retorte ein bedeutender Rückstand, der selbst bei 200° C. nicht überdestillirte. Und eben so verhielt es sich bei der Rectification des zwischen 180 und 200° C. übergegangenen Aethers. Dessen ungeachtet war die zwischen 180 und 200° C. übergegangene Flüssigkeit der nahezu reine Sulfocyanessigsäureäther, wie folgende Analysen ergeben.

I. 0,3049 Grm. lieferten mit Hülfe eines Gemisches von Bleioxyd und Kupferoxyd, zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt, 0,4592 Grm. Kohlensäure und 0,1347 Grm. Wasser.

II. 0,2520 Grm. gaben 0,3809 Grm. Kohlensäure und 0,1103 Grm. Wasser.

III. Von 0,3201 Grm. resultirten 0,2175 Grm. Platin.

IV. 0,2746 Grm. lieferten 0,4472 Grm. schwefelsauren Baryt *).

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

	I.	II.	III.	IV.	Mittel	berechnet	
Kohlenstoff	41,08	41,22	—	—	41,15	41,38	5 C
Wasserstoff	4,91	4,87	—	—	4,87	4,82	7 H
Stickstoff	—	—	9,65	—	9,65	9,66	1 N
Schwefel	—	—	—	22,43	22,43	22,07	1 S
Sauerstoff	—	—	—	—	21,90	22,07	2 O
					100,00	100,00.	

Die empirische Formel dieses Aethers ist = $C^5H^7NSO^2$ und seine rationelle = $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\CN\end{matrix}\right\}S\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$ wie sich aus seiner Entstehung ergiebt.

) Zu dieser, so wie zu allen übrigen in dieser Abhandlung erwähnten Schwefelbestimmungen habe ich mich der Methode bedient, welche ich vor 13 Jahren (Pogg. Ann. LXXXV, 424) beschrieben, und die ich neuerdings vollkommen bewährt gefunden habe. Dieselbe ist der Art, dafs sie unter allen Umständen Anwendung finden kann, während die von Carius (diese Annalen CXVI, 1) neuerdings beschriebene nicht immer richtige Resultate giebt. Dabei ist die Ausführung der Analyse durchaus leicht und sicher. Die einzige Schwierigkeit liegt in der Beschaffung von Schwefel gänzlich freier und überhaupt reiner Reagentien. Salzsäure, chlorsaures Kali, sowie die Natronlösung können sehr leicht im reinen Zustande beschafft werden. Das Kupferoxyd stellt man zu diesem Zweck am Besten aus reinem eisenfreiem Kupfervitriol dadurch dar, dafs man dasselbe mit reinem kohlensaurem Natron kochend fällt, den Niederschlag auswascht, in Salzsäure löst und nun nochmals mit schwefelsäurefreiem kohlensaurem Natron kochend fällt. Der gut gewaschene Niederschlag ist frei von Schwefel und braucht nur noch geglüht zu werden.

Der Sulfocyanessigsäureäther ist eine gelbliche, ziemlich dünnflüssige Flüssigkeit, von schwachem, etwas an Blausäure erinnerndem Geruch und dem spec. Gewicht 1,174. Er kocht bei circa 220° C., ist aber nicht ohne Zersetzung destillirbar. Seine Dampfdichte kann also nicht bestimmt werden. Er brennt mit wenig leuchtender Flamme, deren leuchtender Theil zunächst von einer blauen, darüber von einer blafsrothen, dem brennenden Cyangas ähnlichen, und zu äufserst von einer blafsgelblich-grünen Zone umgeben ist. Dabei verbreitet sich der Geruch nach schwefliger Säure. Auf die Haut wirkt dieser Aether sehr stark ein. Selbst wenn nur sein Dampf in kleiner Menge damit in Berührung kommt, entstehen kleine, sehr unangenehmes Jucken veranlassende Bläschen, die geöffnet beim Druck eine farblose Flüssigkeit entleeren. Bestes Gegenmittel ist, so weit meine Erfahrung reicht, Waschen mit Salmiakgeist.

Tropft man concentrirte Schwefelsäure in den Aether, so erhitzt er sich, ein starkes Aufbrausen findet statt, indem sich gleichzeitig die Flüssigkeit roth färbt. Die entweichenden Dämpfe riechen erstickend und enthalten reichlich schweflige Säure. Läfst man die entstandene Mischung erkalten, so wird sie heller, die Farbe geht in Gelb über und unter Umständen kann die Flüssigkeit beim Erkalten gänzlich erstarren. Der gebildete weifse feste Körper ist schwefelsaures Ammoniak.

Bevor ich die Producte der Umsetzung dieses Aethers durch chemische Agentien beschreibe, habe ich der Zersetzung Erwähnung zu thun, welche er durch Hitze erleidet.

Die dabei entstehenden Producte werden in der Flüssigkeit enthalten sein müssen, welche bei der Rectification des Aethers im Vacuum in der Retorte zurückbleiben. Ein Theil

derselben scheint aber bei dieser Operation verloren zu gehen. Denn wenn man nach längerer Destillation von Neuem evacuirt, so verbreitet sich ein heftiger, sehr widerwärtiger Geruch, derselbe, der auch bei der Erhitzung des Aethers mit wenig verdünnter Schwefelsäure und Phosphorsäure entsteht. Um die Natur derselben zu ermitteln, schüttelte ich diesen Rückstand mit verdünnter Natronlauge, welche eine braune Lösung lieferte, aber einen beim Erhitzen flüssigen, in der Kälte festwerdenden Körper ungelöst liefs. Diese Substanz kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Beihülfe von Thierkohle leicht farblos erhalten werden.

Die Analyse derselben liefert den Beweis, dafs dieselbe mit dem Sulfocyanessigsäureäther isomer ist.

Die Resultate derselben sind folgende :

I. 0,2269 Grm. der mehrere Tage über Schwefelsäure getrockneten, dann geschmolzenen Substanz gaben wie jener Aether verbrannt 0,3449 Grm. Kohlensäure und 0,1010 Grm. Wasser.

II. 0,2237 Grm. lieferten 0,3376 Grm. Kohlensäure und 0,0948 Grm. Wasser.

III. Von 0,2152 Grm. resultirten 0,1458 Grm. Platin.

IV. 0,2281 Grm. gaben 0,3691 Grm. schwefelsaure Baryterde.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

	I.	II.	III.	IV.	Mittel	berechnet	
Kohlenstoff	41,45	41,16	—	—	41,31	41,38	5 Є
Wasserstoff	4,94	4,71	—	—	4,82	4,82	7 H
Stickstoff	—	—	9,62	—	9,62	9,66	1 N
Schwefel	—	—	—	22,26	22,26	22,07	1 Ѕ
Sauerstoff	—	—	—	—	21,99	22,07	2 Θ
					100,00	100,00.	

Die empirische Formel für diesen Körper ist also $Є^5H^7NЅΘ^2$, dieselbe wie die des Sulfocyanessigsäureäthers. Die rationelle Formel habe ich noch nicht feststellen können.

Die Eigenschaften dieses Körpers, den ich vorläufig *Pseudosulfocyanessigsäureäther* nennen will, sind folgende :

Er ist in Wasser nicht, selbst im kochenden kaum löslich, löst sich dagegen in Alkohol und Aether namentlich in der Wärme auf. Beim Erkalten der heifsen concentrirten Lösung krystallisirt er in langen farblosen nadelförmigen Krystallen. Indessen tritt die Krystallisation nicht immer sofort beim Erkalten ein; die Substanz ist fähig übersättigte alkoholische Lösungen zu bilden. Am ausgebildetsten werden die Krystalle bei freiwilliger Verdunstung der ätherischen Lösung. So dargestellt bilden sie lange, feine, flache, seideglänzende Nadeln. Im kochenden Wasser schmilzt dieser Körper zu einem farblosen, im Wasser untersinkenden Oel. Sein Schmelzpunkt liegt bei 80°,5. Beim Erkalten der geschmolzenen Substanz erstarrt er strahlig krystallinisch. Wird derselbe stärker erhitzt, so verflüchtigt er sich, und zwar kann er bei 170° C. zwar nur langsam, aber doch fast ohne Zersetzung sublimirt werden. Aber das Sublimat erscheint kaum krystallinisch. In kochender Salzsäure, in kochender Ammoniakflüssigkeit und selbst in kochender wässeriger Kalilösung bleibt dieser Körper unverändert. Er schmilzt darin und erstarrt beim Erkalten so, als wenn er im Wasser geschmolzen worden wäre. Alkoholische Kalilösung aber wirkt darauf ein. Es bildet sich eine farblose, in dieser Lösung nicht lösliche Verbindung, die sich dagegen in Wasser leicht löst. Giefst man heifse alkoholische Kalilösung in eine ebenfalls heifse Lösung des Pseudosulfocyanessigsäureäthers, so entsteht sofort ein weifser Niederschlag, dessen Lösung in Wasser durch Zusatz einer Säure nicht getrübt wird, also nicht mehr die unzersetzte Substanz enthält. Es ist kaum zweifelhaft, dafs die Veränderung, welche diese durch alkoholische Kalilösung erleidet, darin besteht, dafs sich aus einem zusammengesetzten Aether einer Säure das Kalisalz der Säure bildet.

Um wo möglich hierüber zur Gewifsheit zu kommen, habe ich eine etwas gröfsere Menge dieser Substanz mit alkoholischer Kalilösung kochend zersetzt. Leider erlaubte mir die geringe Menge des mir zu Gebote stehenden Materials um wenig mehr als 1 Grm. der ursprünglichen Substanz zu diesem Versuche zu verwenden. — Das gebildete Kalisalz kann leicht durch Waschen mit Alkohol gereinigt werden. In Wasser ist es leicht löslich, scheidet sich aber beim Verdunsten der Lösung in freilich nur ganz undeutlich krystallinischen Massen aus.

Läfst man ein Tröpfchen der concentrirten Lösung auf einem Objectgläschen unter dem Deckglase langsam verdunsten, so scheiden sich vom Rande des letzteren her kleine mikroscopische blumenkohlähnliche Krystallaggregate aus, an denen deutliche Krystalle nicht erkannt werden können.

Da hiernach die Reinigung dieses Salzes mit Schwierigkeiten verbunden zu sein schien, so zog ich es vor, die freie Säure darzustellen, welches durch Fällung mit neutralem essigsaurem Blei, Auswaschen des weifsen amorphen Niederschlags mit Wasser und Zersetzen mit Schwefelwasserstoffgas leicht gelingt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit setzt nach der Concentration im Wasserbade die Säure in sehr feinen, mikroscopischen, concentrisch gruppirten Nadeln ab, welche sich in der Wärme sehr leicht, in der Kälte dagegen ziemlich schwer im Wasser lösen, und die aus möglichst concentrirter Lösung sich abscheidend die ganze Flüssigkeit gestehen machen. Auch in Alkohol ist diese Substanz auflöslich. Selbst auch in Aether löst sie sich, freilich schwieriger, auf.

Beim Erwärmen verändert sich dieser Körper anfänglich gar nicht. Um zu schmelzen, bedarf er einer ziemlich hohen Temperatur. Sobald er aber flüssig wird, färbt er sich gelb,

dann braun und schwarz, und schliefslich hinterläfst er eine ziemlich schwer verbrennende Kohle.

Beim weiteren Verdunsten und darauf folgendem Erkalten der Flüssigkeit, aus der sich die zarten Kryställchen der Pseudosulfocyanessigsäure abgesetzt hatten, schieden sich neben den feinen Nädelchen derselben etwas schwerere Kryställchen in sehr kleiner Menge aus, die durch Schlämmen leicht von jenen getrennt werden konnten. So oft sie auch umkrystallisirt wurden, behielten sie die Gestalt bei, welche sie ursprünglich besafsen. Sie bildeten nämlich kleine unregelmäfsige, nicht gar zu dünne mikroscopische Blättchen, die theils als rhombische Tafeln mit mehr oder weniger abgestumpften Ecken, theils als ungleichseitig dreieckige Tafeln mit ebenfalls abgestumpften Ecken erschienen. Da überhaupt nur eine Spur dieser Substanz gebildet worden war, so konnte ich an eine weitere Untersuchung derselben nicht denken. Nur das Verhalten derselben zu Lösungsmitteln habe ich ermitteln können. Sie ist in Aether weit leichter löslich, als die Pseudosulfocyanessigsäure; letztere kann daher auch mittelst Aether davon befreit werden. Wasser, namentlich kaltes, scheint sie dagegen noch schwerer zu lösen, als jene. Alkohol löst sie ebenfalls auf.

Bei der Analyse der Säure, die ich mit dem Namen Pseudosulfocyanessigsäure bezeichnet habe, fand sich, dafs sie sowohl Schwefel, als Stickstoff enthält. Zur quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs verwendete ich die zuerst ausgeschiedene Säure, welche ich für rein hielt, ehe ich gefunden hatte, dafs aus der Mutterlauge noch eine andere Substanz herauskrystallisirte.

Diese Analyse lieferte folgende Zahlen :

0,1812 Grm. gaben 0,1886 Grm. Kohlensäure und 0,0425 Grm. Wasser, entsprechend 28,40 pC. Kohlenstoff und 2,60 pC. Wasserstoff.

Wäre aus dem Pseudosulfocyanessigsäureäther durch die angewendeten Mittel einfach das Hydrat der Pseudosulfocyanessigsäure entstanden, so hätte die Analyse 30,77 pC. Kohlenstoff und 2,56 pC. Wasserstoff ergeben müssen. Ich glaube annehmen zu dürfen, dafs diese Differenz im Kohlenstoffgehalt durch Beimengung des Körpers bedingt ist, welchen ich erst nach geschehener Analyse in der Substanz auffand. Leider konnte ich wegen mangelnden Materials die Versuche mit derselben nicht weiter fortsetzen.

Die in Vorstehendem beschriebenen Substanzen waren aus dem in verdünnter Natronlauge unlöslichen Theil des Destillationsrückstandes des Sulfocyanessigsäureäthers erhalten worden. Der lösliche Theil war sehr dunkel gefärbt und setzte beim Verdunsten ein undeutlich krystallinisches Salz ab, das erst nach vielfachem Umkrystallisiren mit Hülfe von Thierkohle farblos und rein gewonnen werden konnte. Die kleine Menge der so gewonnenen Substanz erwies sich als oxalsaures Natron. Beim Glühen zersetzte es sich ohne wesentliche Schwärzung, reines kohlensaures Natron zurücklassend, und mit Essigsäure und Chlorcalcium versetzt erzeugte sich ein weifser krystallinischer Niederschlag, der ganz die Form des oxalsauren Kalks besafs. Ich kann nicht behaupten, dafs die Oxalsäure aus dem Sulfocyanessigsäureäther gebildet sei. Da der Monochloressigsäureäther kleine Mengen Dichloressigsäureäther enthielt, so kann diese die Ursache der Bildung derselben sein. Aus Dichloressigsäure entsteht bekanntlich bei Zersetzungen, namentlich beim Kochen mit Alkalien, Oxalsäure neben Glycolsäure.

Aus der von dieser Verbindung möglichst getrennten Mutterlauge entwickelte sich durch Säurezusatz etwas Schwefelwasserstoff. Eine weitere Untersuchung derselben wurde leider durch einen unglücklichen Zufall vereitelt.

Um über diesen Theil der Zersetzungsproducte des Sulfocyanessigsäureäthers wenigstens noch Einiges zu ermitteln, namentlich, ob dabei wasserfreie Glycolsäure oder Glycolid entsteht, schmolz ich kleine Menge desselben in Röhren ein, die ich mittelst der Luftpumpe möglichst luftleer gemacht hatte, und erhitzte dieselben längere Zeit bei 180° bis 200° C. Hierbei färbte sich die Flüssigkeit regelmäfsig dunkelbraun, und wenn die Zersetzung vollendet war, hatte sich dieselbe ganz in eine feste Masse umgewandelt. Beim Oeffnen des Rohrs entwich ein blau brennendes, überaus unangenehm riechendes Gas. Der feste braunschwarze Rückstand löste sich in Wasser nicht ganz auf und eben so wenig in Alkohol. Die wässerige Lösung enthielt nur eine Spur organischer Substanz.

In verdünnter Natronlauge löst sich diese Masse mit tief brauner Farbe auf. Aus der Lösung fällt verdünnte Säure eine tief braune amorphe Substanz und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit ist keine Glycolsäure aufzufinden.

Der Sulfocyanessigsäureäther wird durch Reagentien leicht zersetzt. Namentlich wirken Säuren und Basen sehr heftig darauf ein. Dafs concentrirte Schwefelsäure ihn unter starker Erhitzung und Entwickelung von schwefliger Säure zerstört, habe ich schon oben erwähnt. Aber auch andere schwächere Mineralsäuren wirken energisch zersetzend.

Salzsäure vom spec. Gewicht 1,125 löst ihn nach einigem Kochen zu einer gelben Flüssigkeit auf, indem sich ein unangenehmer der Asa fötida ähnlicher Geruch verbreitet. Verdunstet man die Salzsäure im Wasserbade, so bleibt ein syrupartiger Rückstand, der beim Erkalten erstarrt. Löst man diesen Rückstand in wenig warmen Wassers auf, so scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung ein Körper in

farblosen oder höchstens gelb gefärbten Krystallen aus, welche durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden können.

Durch die Analyse dieser Substanz ergiebt sich, dafs sie das Sulfocyanessigsäurehydrat ist. Dieselbe war über Schwefelsäure getrocknet und dann geschmolzen worden.

I. 0,2033 Grm. gaben 0,2293 Grm. Kohlensäure und 0,0523 Grm. Wasser.

II. 0,2133 Grm. lieferten 0,2396 Grm. Kohlensäure und 0,0531 Grm. Wasser.

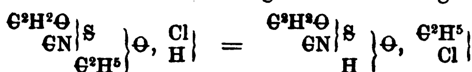
III. Von 0,2193 Grm. wurden erhalten 0,1836 Grm. Platin.

IV. 0,2866 Grm. lieferten 0,576 Grm. schwefelsaure Baryterde.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

	I.	II.	III.	IV.	Mittel	berechnet	
Kohlenstoff	30,76	30,64	—	—	30,70	30,77	$3\,C$
Wasserstoff	2,86	2,77	—	—	2,81	2,56	$3\,H$
Stickstoff	—	—	11,90	—	11,90	11,97	$1\,N$
Schwefel	—	—	—	27,68	27,68	27,35	$1\,S$
Sauerstoff	—	—	—	—	26,91	27,35	$2\,\Theta$
					100,00	100,00.	

Die empirische Formel für diese Substanz ist also = $C^3H^3NS\Theta^2$, die rationelle = $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\ CN\end{matrix}\right\}S\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$. Die Entstehung derselben kann einfach durch folgende Gleichung :



$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\ CN\end{matrix}\right\}S\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}\Theta,\ \left.\begin{matrix}Cl\\ H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\ CN\end{matrix}\right\}S\\ H\end{matrix}\right\}\Theta,\ \left.\begin{matrix}C^2H^5\\ Cl\end{matrix}\right\}$$

ausgedrückt werden. Allein die Zersetzung des Aethers durch Salzsäure ist nicht so einfach. Es ergiebt sich diefs daraus, dafs in der Mutterlauge, aus welcher die Krystalle der Sulfocyanessigsäure herauskrystallisirt sind, noch andere Substanzen vorhanden sind, wie ich weiter unten angeben werde.

Zunächst mögen hier die Eigenschaften der Sulfocyanessigsäure folgen :

Diese Säure krystallisirt aus wässerigen Lösungen entweder in dünnen, aber ziemlich grofsen rechtwinkeligen Blättern, oder in bis über zolllangen prismatischen oder nadelförmigen Krystallen. Beide Formen erscheinen farblos und perlmutterglänzend. Bei 128° C. schmilzt die Säure zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch strahlig oder blätterig erstarrt. Schon bei der Temperatur ihres Schmelzpunktes sublimirt sie langsam und allmälig in sehr kleinen, undeutlichen, sich dicht an die Gefäfswand anlegenden Krystallen. In starker Hitze stöfst sie dicke weifse Dämpfe aus, die heftig zum Husten reizen. Sie besitzt entschieden saure Reaction und löst sich in heifsem Wasser in jedem Verhältnifs. In kaltem ist sie weniger, aber immer doch noch leicht auflöslich. Auch von Alkohol und selbst von Aether wird sie ziemlich leicht aufgelöst. Die letztere Lösung läfst sie beim freiwilligen Verdunsten in Form kleiner mikroscopischer, in der Richtung der Diagonalen gestreifter rhombischer Täfelchen zurück.

Uebersättigt man diese Säure mit Barythydrat und fällt man den Ueberschufs der Basis durch Kohlensäure, so erhält man eine sehr deutlich alkalisch reagirende Lösung, welche im Wasserbade verdunstet einen Syrup hinterläfst, der durch Alkohol weifs gefällt wird. Krystalle der Barytverbindung darzustellen ist mir nicht gelungen. Versetzt man die heifse verdünnte wässerige Lösung mit Alkohol, bis sie sich zu trüben beginnt, so scheidet sich bald ein weifser flockiger Niederschlag aus, der sich nach längerer Zeit noch etwas vermehrt. Unter dem Mikroscop erscheint er vollkommen amorph.

Die Lösung dieses Barytsalzes habe ich zu einigen Reactionsversuchen benutzt, deren Resultate hier folgen.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in der Lösung einen weifsen flockigen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag.

Kocht man die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag entstanden ist, so ballt derselbe zu einer klebrig erscheinenden Masse zusammen. Gleichzeitig färbt er sich gelb, dann braun, endlich fast schwarz. Nun wird er erst durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure aufgelöst, unter Bildung von etwas schwefelsaurem Baryt.

Salpetersaures Quecksilberoxyd giebt einen schwarzen oder dunkelgrauen Niederschlag, der im Kochen dichter wird und sich nun in Königswasser erst nach langem Kochen auflöst, wobei sich etwas schwefelsaurer Baryt absetzt.

Quecksilberchlorid erzeugt eine weifse, in der Wärme sich lösende Fällung, welche aber im Kochen weit stärker wiederkehrt. Kalte Salpetersäure löst diesen Niederschlag nicht auf. Erst im Kochen scheint sie darauf einzuwirken, doch ohne vollkommene Lösung zu bewerkstelligen. Dazu ist anhaltendes Kochen mit Königswasser erforderlich, das aber auch etwas schwefelsauren Baryt zurückläfst.

Zinnchlorür bringt einen weifsen, im Ueberschufs des Zinnchlorürs löslichen Niederschlag hervor.

Kupferchlorid erzeugt einen rosenrothen, durch Zusatz von etwas mehr des Fällungsmittels bläulicher werdenden, endlich in einem Ueberschufs desselben löslichen Niederschlag. Der rosenrothe Niederschlag löst sich auch beim Kochen in der Flüssigkeit, in welcher er entstanden war, auf. Unmittelbar aber nach der Lösung scheidet sich schwarzes Schwefelkupfer aus. Wird die Lösung des Niederschlags in überschüssigem Kupferchlorid gekocht, so trübt sich die Flüssigkeit auch. Der Niederschlag ist aber weifs und löst sich in Salzsäure und Salpetersäure auch im Kochen nicht auf. Er besteht offenbar aus schwefelsaurem Baryt.

Chlornickel erzeugt einen schmutzig grauen, Chlorkobalt keinen Niederschlag.

Eisenchlorid färbt die Lösung gelb. Durch Kochen wird aber die Mischung tief roth und behält diese Farbe auch beim Erkalten bei. Ein Niederschlag entsteht nicht.

Die Flüssigkeit, aus welcher die Sulfocyanessigsäure herauskrystallisirt ist, enthält noch eine andere Substanz, die als ein Syrup zurückbleibt, wenn man diese Mutterlauge verdunstet. Ich habe mich vergeblich bemüht, diesen Körper in eine Verbindung überzuführen, welche ihn vollkommen zu reinigen gestattete. Es ist darin Ammoniak enthalten, welches durch Kochen mit Barythydrat leicht ausgetrieben werden kann. Die salzsaure Verbindung des übergetriebenen basischen Körpers ist nicht zerfliefslich und giebt mit Platinchlorid nichts als gewöhnlichen Platinsalmiak.

Das hierbei entstandene Barytsalz, welches beim Verdunsten der mittelst Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreiten Flüssigkeit als dicker Syrup zurückblieb, gab mit Eisenchlorid einen hell isabellfarbenen Niederschlag, enthielt also eine andere Säure als die Sulfocyanessigsäure, deren Barytsalz durch Eisenchlorid nicht gefällt wird. Der gut ausgewaschene chlorfreie Niederschlag enthielt reichlich Stickstoff. Aufser dieser Säure fand sich aber noch eine andere Säure darin, denn die von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit, nachdem sie mit Kalkhydrat vom Eisenoxyd, mit Kohlensäure vom überschüssigen Kalk befreit war, hinterliefs beim Verdunsten einen Rückstand, der in Alkohol nicht ganz löslich war. Der durch Waschen mit Alkohol vom Chlorcalcium befreite Niederschlag ist leicht löslich in Wasser, und diese Lösung wird nicht durch Eisenchlorid, wohl aber durch salpetersaures Silber weifs gefällt. Der Niederschlag löst sich indessen nicht ganz in kochender Salpetersäure auf. Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt die Lösung dieses Kalk-

salzes grau und der Niederschlag wird im Kochen schwarz. Löst man denselben in Königswasser auf, so ist in der Lösung durch Chlorbaryum Schwefelsäure nachweisbar. Eben so ist Stickstoff darin enthalten. Löst man ihn in Wasser und überläfst man die Lösung der freiwilligen Verdunstung, so bleibt ein syrup-, zuletzt gummiartiger Rückstand, in welchem sich gar keine Krystalle bilden. Glycolsaurer Kalk ist also nicht in wesentlicher Menge darin.

Wird zur Zersetzung des Sulfocyanessigsäureäthers anstatt Salzsäure wenig verdünnte Schwefelsäure oder Phosphorsäure angewendet, so geschieht dieselbe in anderer Weise. Bei der Destillation dieser Gemische entwickelt sich ein sehr unangenehmer Geruch, und eine farblose, im Wasser untersinkende Flüssigkeit sammelt sich in der Vorlage an. Ueber diese werde ich weiter unten berichten.

Im Rückstand in der Retorte aber findet sich keine Sulfocyanessigsäure. Denn wenn man daraus mittelst Barythydrat die Schwefelsäure und Phosphorsäure entfernt und den Baryt durch Schwefelsäure wieder genau ausfällt, so trocknet die Lösung zu einer syrupartigen Flüssigkeit ein, aus der sich keine Krystalle ausscheiden. Nur etwas schwefelsaures Ammoniak setzt sich in dem Falle ab, wenn bei Fällung des Baryts etwas Schwefelsäure zu viel angewendet worden war.

Die syrupartige Säure habe ich zuerst aus den mittelst wasserhaltiger, bei 160° C. kochender Phosphorsäure erhaltenen Zersetzungsproducten rein zu erhalten versucht, weil diese Säure nicht oxydirend wirken kann, wie die Schwefelsäure, welche immer zur Bildung einer gewissen Menge schwefliger Säure Anlafs giebt. Nach Trennung der Phosphorsäure durch Sättigung mit Barythydrat und Filtration ward die Lösung durch Eindampfen mit überschüssigem Barythydrat bis zur Trockne vom Ammoniak befreit und das mit Kohlensäure behandelte lösliche Barytsalz, in welchem

kein Phosphor enthalten war, zunächst zu einigen Reactionsversuchen benutzt, welche lehren, dafs dasselbe schwefelhaltig ist, und den Schwefel nicht in Form einer Sauerstoffverbindung enthält.

Salpetersaures Silber giebt selbst in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung einen gelblichen bis bräunlichen Niederschlag, welcher durch Erwärmen zuerst schwarz wird, im Kochen sich löst, zuletzt einer weifsen Fällung von schwefelsaurem Baryt Platz macht. Die neutrale Lösung verhält sich eben so, nur ist der schwarze Niederschlag bleibend.

Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt sofort eine schwarze Fällung, die durch Salpetersäure nicht verschwindet und erst durch anhaltendes Kochen damit weifs wird. Auch in der mit Salpetersäure versetzten Lösung entsteht sofort der schwarze Niederschlag.

Neutrales essigsaures Bleioxyd giebt einen starken, weifsen, durch Kochen schwarz werdenden Niederschlag, der sich in Salpetersäure erst beim Kochen löst und durch einen weifsen Niederschlag ersetzt wird.

Quecksilberchlorid erzeugt einen weifsen, durch Kochen dichter werdenden, aber weifs bleibenden Niederschlag, wenn Quecksilberchlorid im Ueberschufs hinzugefügt war. Ist dagegen das Barytsalz überschüssig, so wird im Kochen auch dieser Niederschlag schwarz.

Eisenchlorid erzeugt einen isabellfarbenen, im Kochen nicht veränderlichen, in Salzsäure jedoch in der Kälte nur schwer löslichen Niederschlag. Diese Lösung verändert im Kochen die Farbe nicht und setzt beim vorsichtigen Neutralisiren mit Ammoniak den ursprünglichen Niederschlag wieder ab. Diese Reaction unterscheidet diese Säure von der Sulfocyanessigsäure.

Durch Alkoholzusatz das Barytsalz in eine krystallisirte Verbindung zu verwandeln gelang nicht. Es zeigte sich aber, dafs durch partielle Fällung kein reiner Körper erhalten werden konnte, denn die verschiedenen Fällungen enthielten sämmtlich kleine Mengen Stickstoff. Die in dem ersten Präcipitat enthaltene Quantität betrug z. B. 0,89 pC.

Bei einem zweiten, soweit als möglich im gröfseren Mafsstabe angestellten Versuch der Zersetzung des Sulfocyanessigsäureäthers mittelst Phosphorsäure fand sich, dafs durch Abdampfen der vom phosphorsauren Baryt getrennten Flüssigkeit bei Anwesenheit von überschüssigem Barythydrat bis zur Trockne und Ausziehen mit Wasser ein Rückstand erhalten wird, welcher neben kohlensaurem Baryt organische Substanz enthält. Wird dieser Rückstand durch Schwefelsäure so zersetzt, dafs sie gerade genügt, um die Gesammtmenge des Baryts zu binden, und verdampft man die filtrirte Flüssigkeit, so bleibt ein Rückstand, der aus einer schwer und einer leicht löslichen Säure besteht. Beide, namentlich aber erstere, waren bei einem Versuch nur in sehr kleiner Menge entstanden. Die schwerlösliche Säure krystallisirt aus der wässerigen Lösung in sehr dünnen unregelmäfsig sechsseitigen Tafeln, die andere ist Oxalsäure.

Die Hauptmasse aber der organischen Substanz ist in dem leicht löslichen Barytsalz enthalten, welches beim Verdunsten seiner Lösung im Wasserbade in Form eines dicken gelben Syrups zurückbleibt, welcher schliefslich gummiartig wird. Dieses Barytsalz enthält immer noch merkliche Mengen Stickstoff, allein dieser Stickstoffgehalt ist nicht wesentlich, wie der oben erwähnte Versuch gelehrt hat.

Bis jetzt ist es mir noch nicht gelungen, diesen Körper so weit zu reinigen, um seine Zusammensetzung sicher ermitteln zu können. Indessen stimmen die Reactionen desselben so vollkommen mit denen des weiter unten zu be-

schreibenden thioglycolsauren Baryts überein, dafs ich schon jetzt die Ueberzeugung aussprechen kann, diese Substanz bestehe der Hauptmasse nach aus diesem Barytsalz.

Auch die mit drei hinter einander durch Alkohol gefällten Portionen dieses Barytsalzes angestellten Analysen haben Resultate gegeben, welche dafür sprechen, obgleich sie allerdings nicht genau damit übereinstimmen. Die Verbrennung geschah nämlich im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd und Bleioxyd. Im Schiffchen sollte kohlensaurer und schwefelsaurer Baryt zurückbleiben. Es fand sich aber in beiden Fällen noch Schwefelbaryum darin. Defshalb war die Bestimmung des Kohlenstoffs ungenau. Da bei der Bestimmung des kohlensauren Baryts im Rückstand im Schiffchen nicht blofs dieser, sondern auch das Schwefelbaryum gelöst wurde, so mufste die Kohlenstoffbestimmung zu hoch ausfallen. Aufserdem aber war das zur zweiten und namentlich zur ersten Analyse verwendete Salz noch wesentlich verunreinigt, wie hier die Baryum-, dort die Wasserstoffbestimmung darthut.

Die Resultate der Analysen der bei 110° getrockneten Proben sind :

I. 0,1973 Grm. gaben 0,1524 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,2085 Grm. lieferten 0,103 Grm. Kohlensäure, 0,0295 Grm. Wasser, und im Schiffchen blieben 0,1375 Grm., wovon 0,0517 Grm. schwefelsaurer Baryt waren.

III. 0,3026 Grm. gaben 0,1648 Grm. Kohlensäure, 0,0544 Grm. Wasser. Der Gewichtszuwachs des Schiffchens betrug 0,1946 Grm., worin 0,0430 Grm. schwefelsaurer Baryt.

	I.	II.	III.	berechnet	
Kohlenstoff	—	15,99	17,91	15,05	4 C
Wasserstoff	—	1,57	1,99	1,88	6 H
Baryum	45,39	43,17	43,19	42,95	1 Ba
Schwefel	—	39,27	36,91	20,06	4 O
Sauerstoff	—			20,06	2 S
		100,00	100,00	100,00.	

Scheidet man aus diesem Barytsalz die Basis durch Schwefelsäure genau ab, so erhält man eine saure Flüssigkeit, die bei der Destillation in kleinerer Menge mit den Wasserdämpfen überdestillirt. Aufserdem bleibt eine syrupartige Säure zurück, die in Krystalle zu verwandeln mir in keiner Weise gelungen ist. Selbst aus der alkoholischen Lösung wird sie durch Aether als eine syrup-, fast gummiartige Masse gefällt.

Diese Substanz ist entschieden identisch mit Carius' Monosulfoglycolsäure *).

Das oben erwähnte Destillat, welches durch Kochen des Sulfocyanessigsäureäthers mit Phosphorsäure, bis die sich dabei bräunende Mischung die Temperatur von 220° C. angenommen hat, resultirt, besteht aus zwei Schichten, einer oberen dünnflüssigen und einer unteren öläbnlichen. Beim Erhitzen derselben in einer Retorte geht schon bei der Temperatur von 100 bis 110° C. eine bedeutende Menge Flüssigkeit über, die hauptsächlich aus Wasser besteht, eine kleine Menge einer freien Säure enthält und durch einen anderen Körper einen sehr unangenehmen Geruch erhält, welcher dem des Schwefeläthyls sehr ähnlich ist.

Die ölige Flüssigkeit kocht um 160° C. Das zwischen 156 und 175° C. Uebergegangene mufs nochmals fractionirt destillirt und das zwischen 156 und 158° C. übergehende, weitaus die gröfste Menge der Flüssigkeit bildende Destillat für sich aufgefangen werden. Es blieb jedesmal, namentlich bei der ersten Destillation, eine bedeutende Menge einer dunkelgefärbten, öligen Flüssigkeit von bedeutend höherem Kochpunkte zurück, welche alle Eigenschaften des Sulfocyanessigsäureäthers besafs. Dieser destillirt also bei der Ein-

) Diese Annalen CXXIV, 46.

wirkung der Phosphorsäure immer in merklicher Menge unzersetzt mit über.

So war denn auch das, wie erwähnt, gereinigte Destillat nicht ganz frei von Stickstoff. 0,2484 Grm. desselben lieferten 0,010 Grm. Platin = 0,57 pC. Danach sind in dem Destillat noch circa 6 pC. Sulfocyanessigsäureäther enthalten.

Bei der Analyse dieser Substanz erhielt ich folgende Zahlen :

I. 0,2425 Grm. gaben 0,3563 Grm. Kohlensäure und 0,1499 Grm. Wasser.

II. 0,2360 Grm. lieferten 0,3438 Grm. Kohlensäure und 0,1417 Grm. Wasser.

III. Von 0,2136 Grm. erhielt ich 0,4083 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

	I.	II.	III.	Mittel	berechnet	
Kohlenstoff	40,07	39,73	—	39,90	40,00	4 Є
Wasserstoff	6,87	6,67	—	6,77	6,67	8 H
Schwefel	—	—	26,32	26,32	26,66	1 S
Sauerstoff	—	—	—	27,01	26,67	2 Θ
				100,00	100,00.	

Die Eigenschaften dieses Körpers sind folgende :

Er bildet eine farblose, dünnflüssige, eigenthümlich ätherisch, aber nicht gerade angenehm riechende, mit blafs violettblauer, wenig leuchtender Flamme brennende Flüssigkeit, die bei 156 bis 158° C. kocht, mit Alkohol und Aether sich in jedem Verhältnifs mischt und auch im Wasser, in welchem sie übrigens untersinkt, nicht ganz unlöslich ist. Kochende Natron-, Kali- oder Barythydratlösung löst den Aether mit röthlicher Farbe. Die durch Kohlensäure neutralisirte Lösung in Barythydrat setzt beim Verdunsten im Wasserbade ein weifses, kaum krystallinisches Salz ab, das sich im Wasser wieder ganz löst und beim freiwilligen Verdunsten nicht Krystalle bildet, sondern zu einer trüben gummiartigen Masse eintrocknet. Auch in wässerigem Ammoniak

löst sich dieser Körper namentlich in der Wärme vollständig auf, wobei die Flüssigkeit sich schwach röthlichgelb färbt. Beim Verdunsten dieser Lösung über Schwefelsäure bleibt eine syrupartige Masse zurück, welche mit Platinchlorid versetzt sofort einen starken Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid erzeugt. Es hat sich also kein Amid, sondern ein Ammoniaksalz, offenbar der Thioglycolsäure gebildet.

Das durch Alkohol aus der wässerigen Lösung gefällte Barytsalz, welches durch Kochen dieses Aethers mit Barythydratlösung und Behandeln mit Kohlensäure entsteht, habe ich der Analyse unterworfen, welche zu folgenden Zahlen geführt hat :

0,3183 Grm. dieses Salzes lieferten 0,1595 Grm. Kohlensäure, 0,0464 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,2117 Grm. Rückstand, worin 0,1073 Grm. schwefelsaurer Baryt. Der Rest war nicht reiner kohlensaurer Baryt, enthielt indessen nur sehr geringe Mengen Schwefelbaryum. Vernachlässigt man die Gegenwart dieses Körpers, so erhält man folgende Zahlen, von denen natürlich die für den Kohlenstoff zu hoch ausfallen mufs.

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	15,66	15,06	4 Ɵ
Wasserstoff	1,62	1,88	6 H
Baryum	42,63	42,95	1 Ba
Sauerstoff	40,09	20,06	4 Ο
Schwefel		20,06	2 S
	100,00	100,00.	

Danach ist diese Verbindung der thioglycolsaure Baryt in nahezu reinem Zustande.

Der Analyse und den Eigenschaften nach ist das ölige Destillat der Mischung von Sulfocyanessigsäureäther und Phosphorsäure der Thioglycolsäureäther $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2O \\ H\end{matrix}\right\} S \\ C^2H^5\end{matrix}\right\} O$ und sollte mit Carius' monosulfoglycolsaurem Aethyl *) iden-

) Diese Annalen CXXIV, 51.

tisch sein, was aber nach seiner Beschreibung der Eigenschaften desselben entschieden nicht der Fall sein kann. In welcher Beziehung beide Körper zu einander stehen, läfst sich bis jetzt nicht übersehen.

Herr Dr. Lossen hat auf meine Veranlassung den Thioglycolsäureäther direct aus Monochloressigsäureäther und Natriumsulfhydrat darzustellen versucht, ist hierbei aber zu andern unerwarteten Resultaten gekommen.

Giefst man eine alkoholische Lösung von Natriumsulfhydrat allmälig in Monochloressigsäureäther, so findet die Zersetzung unter merklicher Erhitzung sofort statt. Chlornatrium scheidet sich in reichlicher Menge aus. Hat man äquivalente Mengen beider Körper allmälig gemischt und die Mischung sechs bis acht Stunden im Wasserbade im Kochen erhalten, so kann man nach Abdestilliren des Alkohols durch Waschen mit Wasser einen Aether abscheiden, der durch Chlorcalcium getrocknet und destillirt bei circa 260° C. übergeht. Diese Substanz hat also einen um circa 100° C. höheren Kochpunkt, als der Thioglycolsäureäther.

Die Analyse dieser Verbindung führte zu folgenden Resultaten :

I. 0,2100 Grm. lieferten 0,3121 Grm. Kohlensäure und 0,1104 Grm. Wasser.

II. 0,2385 Grm. gaben 0,3014 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	40,53	40,44	6 C
Wasserstoff	5,84	5,62	10 H
Sauerstoff	36,23	35,96	4 O
Schwefel	17,40	17,98	1 S
	100,00	100,00.	

Nach dieser Analyse ist die Substanz die Aethylthiodiglycolsäure, oder, falls die Thiodiglycolsäure, wie es wohl möglich ist und aus den Eigenschaften der analysirten Substanz hervorzugehen scheint, eine einbasische Säure sein sollte, der Thiodiglycolsäureäther.

Bis jetzt habe ich diesen Körper nur wenigen Versuchen unterworfen. Vorläufig will ich nur anführen, dafs wässerige alkalische Flüssigkeiten in der Kälte nicht merklich darauf einwirken, während in der Kochhitze Auflösung erfolgt. So löst auch schon kochendes Barytwasser diesen Körper auf und beim Verdunsten der durch Kohlensäure von Baryt befreiten, alkalisch reagirenden Flüssigkeit im Wasserbade scheidet sich ein ziemlich schwer lösliches Salz in kleinen feinen, selbst unter dem Mikroscop kaum erkennbaren Nädelchen aus.

Ich habe diese Verbindung einer vorläufigen Analyse unterworfen, aus der hervorgeht, dafs sie in der That der thiodiglycolsaure Baryt ist. Dieselbe geschah in derselben Weise, wie die des thioglycolsauren Baryts; nur erhitzte ich den Rückstand im Schiffchen so stark und anhaltend im Sauerstoffstrom, bis vollkommene Verbrennung der Kohle erzielt war.

0,2527 Grm. lieferten 0,1242 Grm. Kohlensäure und 0,0836 Grm. Wasser, und im Schiffchen blieben 0,0400 Grm. schwefelsaurer Baryt und 0,1408 Grm. kohlensaurer Baryt.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung :

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	16,80	16,84	4 Ɵ
Wasserstoff	1,48	1,43	4 H
Baryum	48,08	48,07	1 Ba
Sauerstoff	33,64	22,44	4 Θ
Schwefel		11,22	1 S
	100,00	100,00.	

Durch Zersetzung des Aethers mittelst Barythydrat entsteht also in der That das Barytsalz der Thiodiglycolsäure. Allein in diesem Salze sind zwei Atome Wasserstoff des Säurehydrats durch Baryum vertreten und demnach sollte die Flüssigkeit, aus der dasselbe entstanden ist, nicht ein neutraler Aether, sondern eine Aethersäure sein. Es ist

indessen möglich, dafs das eine Atom Wasserstoff, welches aufser dem Aethyl durch Baryum ersetzt werden kann, nur wegen der diaffinen Natur dieses Metalls ausgeschieden wird, dafs es in dem Aether oder der Aethersäure selbst durch monaffine Metalle nicht oder schwierig vertreten werden kann. Dafür spricht der Umstand, dafs die Lösung des thiodiglycolsauren Baryts alkalisch reagirt.

Schüttelt man diesen Aether mit einem Ueberschufs von wässerigem Ammoniak, so löst er sich in der Kälte langsam und allmälig darin auf, schnell im Kochen. Beim Verdunsten der Lösung im Wasserbade bleibt ein syrup- oder extractartiger Rückstand, dessen Lösung in verdünntem Alkohol sofort einen Niederschlag von Platinsalmiak giebt, wenn Platinchlorid hinzugefügt wird. Löst man den Aether dagegen in einer Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol auf, so scheiden sich allmälig sehr kleine Kryställchen aus, welche unter dem Mikroscop als sehr kleine flache Nadeln erscheinen, welche oft in gröfserer Anzahl so verwachsen sind, dafs an einem gröfseren Krystall eine Menge kleinere unter einem Winkel von 120° angeheftet sind. Auch diese Verbindung, wenn mit Alkohol gewaschen, giebt unmittelbar mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, ist also kein Amid, sondern ein Ammoniaksalz.

Diese unvollständigen Mittheilungen genügen, um darzuthun, dafs die in dem beschriebenen Aether enthaltene Säure mit E. Schulze's Monosulfacetsäure *) identisch ist.

Bei der Einwirkung basischer Substanzen auf den Sulfocyanessigsäureäther findet eine ganz andere Zersetzung statt. Stets färbt sich die Flüssigkeit aufserordentlich dunkelbraun; indessen geschieht diefs nicht unmittelbar nach der Einwir-

) Beilstein u. Fittig's Zeitschr. f. Chemie, 1865, S. 76.

kung der Basis, sondern erst allmälig, so dafs die Luft diese Färbung zu bewirken scheint.

So verhält sich Kalihydrat, Natronhydrat und auch Ammoniak. Die Mischung des Aethers mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit erwärmt sich beim Schütteln merklich und färbt sich tief dunkelroth, wird aber nach längerer Zeit vollkommen undurchsichtig und braunschwarz. Hat man nur so viel der Ammoniakflüssigkeit angewendet, als nöthig, um die vollkommene Lösung zu bedingen, so scheiden sich undeutliche Kryställchen aus, welche aber sehr dunkel, fast schwarz gefärbt sind und nur äufserst schwierig unter bedeutendem Verlust farblos erhalten werden können. Läfst man die Lösung über Schwefelsäure verdunsten, so bleibt aufser den Krystallen eine fast schwarz erscheinende, extractartige Masse zurück. Im Wasser löst dieser Rückstand sich nicht ganz auf, die Lösung aber entwickelt mit Natronhydrat Ammoniak. Wird die Lösung nochmals im Wasserbade eingedampft, so bleibt ein schwarzer Rückstand, der sich wieder nicht ganz in Wasser löst, vielmehr eine braune amorphe Substanz zurückläfst. Die so erhaltene Lösung giebt mit Säuren einen braunschwarzen, amorphen Niederschlag, während sich die Flüssigkeit orangegelb färbt.

Barythydrat löst den Aether ebenfalls mit gelber, nach und nach dunkel werdender Farbe. Kocht man die Lösung nach Uebersättigung mit Kohlensäure, so färbt sie sich tief dunkelbraunroth, während ein fast schwarzer Barytniederschlag entsteht, der Kohlensäure, Baryterde und eine organische Substanz enthält. Dampft man die Lösung ein, so bleibt eine braunschwarze Masse zurück, die sich theilweise in Wasser leicht auflöst.

Die Producte, welche durch Zersetzung des Aethers mittelst basischer Substanzen entstehen, sind theils defshalb schwierig zu untersuchen, weil sie wenig geneigt sind,

krystallisirbare Verbindungen zu bilden, und ganz besonders weil eine dunkel gefärbte amorphe Substanz, die in Alkalien löslich ist, durch Säure aber gefällt wird, ein Hauptproduct zu sein scheint.

Auch ein Versuch, mittelst Bleioxydhydrat den Aether zu zersetzen, führte zu keinem günstigen Resultat. Allerdings hinterblieb einmal, als ich das Product der Zersetzung der Mischung einer kleinen Probe desselben mit trockenem Bleioxydhydrat durch anhaltende Einwirkung einer Temperatur von 100° C., wobei sich merkliche Mengen Ammoniak entwickelten, mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt und die filtrirte Lösung eingedampft hatte, eine krystallisirbare, schwer lösliche, in unregelmäfsigen sechsseitigen Täfelchen krystallisirende Substanz. Bei allen übrigen Versuchen aber bildete sich dieser Körper nicht wieder, sondern es entstand eine syrupartige Säure, die in krystallisirbare Substanz überzuführen mir nicht gelang.

Ein Versuch, Glycolsäure in den Producten zu finden, lieferte nicht das gewünschte Resultat. Dafs aber die Substanz noch Schwefel enthielt, konnte leicht bewiesen werden. Silber- und Quecksilber- und Bleisalze geben mit der neutralisirten Säure in der Hitze schwarz werdende Niederschläge, die durch Kochen dort mit Salpetersäure, hier mit Königswasser gelöst werden, und in diesen Lösungen bewirkt nun salpetersaurer Baryt die Fällung von schwefelsaurem Baryt. Durch Eisenchlorid wird die Lösung dieser Säure sofort tief roth gefärbt. Ein Niederschlag entsteht dabei nicht.

Die Schwierigkeiten, welche sich auch dem Studium dieser Zersetzung entgegenstellen, namentlich der Umstand, dafs unter vollkommen gleichen Verhältnissen ganz verschiedene Resultate erhalten wurden, machte es mir bisher

unmöglich, bei der geringen Menge des mir zu Gebote stehenden Materials näheren Aufschufs über dieselbe zu gewinnen.

Halle, den 12. August 1865.

Ueber die Constitution der Niobverbindungen;

von *H. Sainte-Claire Deville* und *L. Troost* *).

Marignac hat durch den Nachweis, dafs das Unterniobchlorid und die Unterniobfluorid-Verbindungen Sauerstoff enthalten müssen, die ganze Geschichte der Niobverbindungen in glücklicher Weise vereinfacht. Wir unsererseits haben schon vor längerer Zeit versucht, durch die Bestimmung der Dampfdichte der chlorhaltigen Niobverbindungen ein neues Licht in die Geschichte der Verbindungen des Niobs zu bringen, und seiner Zeit **) die Dampfdichte des Niobchlorids veröffentlicht, wobei wir, wie für das Tantalchlorid, uns auf die Angabe der gefundenen Zahlen beschränkten.

Das Niobchlorid siedet bei 241°, welche Temperatur sich während der ganzen Dauer der Destillation nicht ändert. Seine Dampfdichte ist, bei der Temperatur des siedenden Quecksilbers bestimmt, = 9,6. H. Rose's Formel $NbCl_2$ verlangt für eine Condensation auf 2 Volume 8,6; die Differenz von $^1/_9$ zwischen der gefundenen und der berechneten Dampfdichte läfst sich nicht Versuchsfehlern zuschreiben. Nimmt man Marignac's neue Formel Nb_2Cl_5 (wo Nb = 47) an, so berechnet sich die Dampfdichte für eine Condensation

*) Gekürzt aus Compt. rend. LX, 1221.

**) Compt. rend. LVI, 894 (diese Annalen CXXVII, 279).

auf 4 Volume zu 9,4, und die Differenz zwischen diesen Zahlen 9,6 und 9,4 fällt innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler *).

Das Unterniobchlorid, nach H. Rose Nb_2Cl_3 (Nb = 48,3), st nach Marignac ein Oxychlorid $Nb_2O_2Cl_3$ (Nb = 47). Es handelte sich für uns hauptsächlich um die Untersuchung dieses Körpers, dessen Eigenschaften übrigens sehr bemerkenswerthe sind. Das Unterniobchlorid, oder richtiger nach der jetzt erlangten Erkenntnifs das Nioboxychlorid, ist ein in seideartigen, farblosen, sehr voluminösen Büscheln krystallisirender Körper, welche Eigenschaft das Einfüllen desselben in unsere Apparate sehr erschwerte. Es schmilzt nicht unter gewöhnlichem Druck, aber es verflüchtigt sich bei einer Temperatur, welche von 400° nicht weit entfernt sein kann, denn im Schwefeldampf nimmt es sehr kurze Zeit bevor der Schwefel in vollem Kochen ist, Dampfform an. Wir haben indessen doch seine Dampfdichte in dem Dampf von siedendem Schwefel (440°) bestimmt, und die so erhaltene Zahl dann noch durch einen in Cadmiumdampf (860°) ausgeführten Versuch controlirt. Es wurden hierbei zwei ganz übereinstimmende Zahlen erhalten : 7,87 bei dem ersten, 7,89 bei dem zweiten Versuch.

Aber um mit einer Substanz, die so schwer zu handhaben ist wie das Unterniobchlorid, zu so übereinstimmenden Zahlen zu gelangen, mufs man besondere Vorsichtsmafsregeln und zahlreiche Correctionen anwenden.

Die oft wiederholt in Wasserstoffgas destillirte und

*) Marignac (Archives des sciences physiques et naturelles XXIII, 278) fand bei der Untersuchung von Niobchlorid, welches ihm Deville mitgetheilt hatte, dafs 100 Th. desselben 65,28 ; 65,23 ; 65,22 Chlor enthielten und 49,39; 49,34 Niobsäure ergaben; nach der Formel $NbCl_5$ (wo Nb = 94) berechnen sich 65,38 Chlor und 49,35 Niobsäure. Die aus diesem Chlorid durch Zersetzung desselben mit Wasser dargestellte Niobsäure erwies sich als ganz identisch mit der aus dem weifsen Oxychlorid (dem s. g. Unterniobchlorid) erhaltenen s. g. Unterniobsäure. *D. R.*

durch ihre verschiedene Flüchtigkeit von dem Niobchlorid Nb_2Cl_5 getrennte Substanz wird so rasch wie möglich in die Glas- oder Porcellanballons gebracht, welche zu den Versuchen dienen sollen. Operirt man in Schwefeldampf, so mufs man die Destillation dieses Körpers lange fortsetzen und den Ballon im Schwefeldampf erhalten, bis keine Spur verdichtbarer Substanz mehr aus der ausgezogenen Röhre entweicht. Nach beendigter Destillation öffnet man den Ballon in ausgekochtem Wasser, welches etwas Kali gelöst enthält, und analysirt in der zu beschreibenden Weise die Substanzen, welche bei dem Schütteln mit dem wässerigen Kali gelöst oder suspendirt werden. Selbstverständlich bestimmt man die Gewichte, die Volume, den Druck und die Temperatur wie gewöhnlich. Bei dem Filtriren der verdünnten Kalilösung bleibt unlösliche Unterniobsäure zurück; sie stammt von der Zersetzung des Unterniobchlorids durch die Feuchtigkeit der Luft, welche es bei der vorhergehenden Manipulation aufgenommen hatte. Die durch die Einwirkung des Unterniobchlorids auf die verdünnte Kalilösung gebildete Unterniobsäure ist hingegen vollständig als unterniobsaures Kali gelöst.

Die unlösliche Unterniobsäure wird auf einem Filter gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen; ihr Gewicht ist von dem des Dampfes abzuziehen, Die filtrirte und sehr verdünnte Flüssigkeit wird in geschlossenem Gefäfse und bei einer Temperatur von etwa 60° mit einem sehr geringen Ueberschusse von Salpetersäure behandelt; Unterniobsäure scheidet sich aus, welche man auf einem Filter sammelt, wascht, glüht und wägt. Zu der filtrirten schwach sauren Lösung setzt man salpetersaures Silber, bis kein Niederschlag mehr entsteht, und sammelt und wägt das Chlorsilber unter Beachtung der für die Bestimmung des Chlors gewöhnlichen Vorsichtsmafsregeln. — Auf diese Art wurden die folgenden Resultate erhalten :

I. Im Schwefeldampf (440°) : Dampfdichte des Nioboxychlorids 7,87. Die im Ballon enthaltene Substanz betrug 1,179 Grm.; sie ergab 0,5703 Grm. Chlor und 0,7380 Grm. Unterniobsäure.

II. Im Cadmiumdampf (860°) : Dampfdichte des Nioboxychlorids 7,89. Die im Ballon enthaltene Substanz betrug 0,682 Grm.; sie ergab 0,3344 Grm. Chlor und 0,4160 Grm. Unterniobsäure.

Nach Marignac's Formel $Nb_2O_2Cl_3$ berechnet sich die Dampfdichte bei Annahme von Nb = 47 nach Marignac zu 7,5, bei Annahme von Nb = 48 nach H. Rose zu 7,6.

Und ferner hat man für 100 Nioboxychlorid :

	Gefunden			Nach
	I.	II.	im Mittel	Marignac
Chlor	48,6	49,1	48,9	49,4
Unterniobsäure	63,0	60,0	61,5	61,7

Man darf unter solchen Umständen nicht hoffen, Zahlen zu erhalten, welche noch gröfsere Uebereinstimmung mit den von Marignac veröffentlichten ergeben. In der That ist :

	Gefunden		Berechnet
Niob	43,2	Nb_2	43,3
Chlor	48,9	Cl_3	49,4
Sauerstoff	7,3	O_2	7,3
	99,4		100,0.

Einen directen Nachweis, dafs im Nioboxychlorid Sauerstoff enthalten ist, versuchten wir, indem wir Magnesium als Reductionsmittel auf das Nioboxychlorid einwirken liefsen. Der Versuch gelingt sehr gut, vorausgesetzt dafs man die Temperatur nicht überschreitet, für welche sich voraussetzen läfst, dafs das Nioboxyd selbst durch das Magnesium reducirt werden könne. Wir liefsen in einem Glasrohr einen Ueberschufs von Nioboxychlorid über 790 Milligrm. ganz reines Magnesium streichen, das in Form feiner Drähte angewandt wurde. Die Gewichtszunahme dieses deutlich angegriffenen Magnesiums betrug 135 Milligrm. Bei der Behandlung des Productes mit Wasser löste sich reines

Chlormagnesium ohne eine Spur Oxyd (es ergab 75,0 pC. Cl und 25,3 pC. Mg), und aufserdem wurde eine violettbraune niedrigere Chlorverbindung erhalten, welche 7 Milligrm. Chlor enthielt und eine der des Chlors nahezu gleiche Menge Unterniobsäure gab. — Das Magnesium und das Platinschiffchen, in welchem es sich bei dem Versuche befand, waren mit kleinen Krystallen bekleidet, die durch Wasser nicht verändert werden, dem regulären System anzugehören scheinen, sehr glänzend sind und an der Luft zum Rothglühen erhitzt sich unter stärkerem Erglühen zu Unterniobsäure umwandeln. Nach der Gewichtszunahme zu urtheilen, welche diese Substanz bei dem Erhitzen an der Luft erleidet, mufs sie Sauerstoff enthalten, aber die von uns bei dem Arbeiten mit einer sehr geringen Menge Substanz erhaltenen Zahlen gestatten uns noch nicht eine definitive Schlufsfolgerung. Der Eine von uns hat in einer bald zu veröffentlichenden Untersuchung bei Behandlung des unterniobsauren Kali's mit Natrium im Entstehungszustand eine ganz ähnliche Substanz erhalten : schöne würfelförmige Krystalle, deren unter sich unter 90° geneigte Flächen alle durch Verwachsung hohl sind. Er hatte früher die so erhaltene Substanz für das Niobium selbst gehalten, weil sie durch Chlor zu Unterniobchlorid umgewandelt wird. Die im Vorhergehenden dargelegten Versuche lassen natürlich Zweifel bezüglich der Einfachheit dieser Substanz sich erheben, die wohl zu dem wahren Niobium in derselben Beziehung stehen könnte, wie Peligot's Uranyl zu dem Uranium.

Die Schlufsfolgerungen, welche wir aus den hier mitgetheilten Thatsachen und Analysen ziehen, sind die folgenden : *1*) H. Rose's Unterniobchlorid ist als ein Oxychlorür zu betrachten; *2*) alle die dem Niobium zugeschriebenen aufserordentlichen Eigenschaften lassen sich als gewöhnliche erklären.

Ueber die acetopyrophosphorsauren Salze;
von *N. Menschutkine* *).

Die phosphorige Säure oxydirt sich leicht unter Umwandlung zu Phosphorsäure. Die acetopyrophosphorige Säure, über deren Darstellung und Eigenschaften ich früher Mittheilung gemacht habe**), wird auch durch Oxydationsmittel leicht zu Acetopyrophosphorsäure umgewandelt.

Behandelt man die acetopyrophosphorige Säure mit Salpetersäure in einer Platinschale im Wasserbad, so oxydirt sie sich nicht unter Bildung von Phosphorsäure, sondern sie liefert eine weifse krystallinische Masse. Es ist mir nicht gelungen, aus dieser Masse zur Analyse geeignete Verbindungen zu erhalten. Ich habe dann ein anderes Oxydationsmittel, das Wasserstoffhyperoxyd, angewendet.

Acetopyrophosphorsaurer Baryt, $P_2(C_2H_3O)HBa_2O_7 + 2H_2O$. — Man löst Baryumhyperoxyd in gerade so viel verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, als nöthig ist um eine klare Lösung zu erhalten, und setzt die letztere zu in Wasser gelöstem acetopyrophosphorigsaurem Kali. Es bildet sich zuerst kein Niederschlag, aber wenn man mit einem Glasstab umrührt, sieht man einen deutlich krystallinischen Niederschlag entstehen. Rührt man die Flüssigkeit nicht um, so bilden sich die Krystalle erst im Verlauf einiger Stunden. Unter dem Mikroscop kann man die Krystallform nicht genau erkennen. Man bringt den Niederschlag auf ein Filter und wascht ihn mit Wasser. Bei der Analyse (der Phosphor wurde nach Carius' Verfahren bestimmt) ergab er die Zusammensetzung :

	Berechnet		Gefunden
P_2	62	17,46	18,23
C_2	24	6,76	7,06
H_4	4	1,12	2,22
Ba_2	137	38,59	38,04
O_8	128	36,07	—
	355	100,00	
$2 H_2O$		9,20	9,07.

*) Bulletin de la Société chimique de Paris, 1865, III, 269.

**) Diese Annalen CXXXIII, 317.

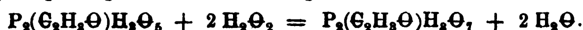
Der acetopyrophosphorsaure Baryt ist unlöslich in Wasser, ziemlich schwerlöslich in verdünnten Säuren. Dieses Salz diente mir als Ausgangspunkt für die Darstellung des Bleisalzes und des Silbersalzes.

Acetopyrophosphorsaures Blei, $P_2(C_2H_3\Theta)Pb_3\Theta_7$. — Man löst das im Vorstehenden beschriebene Salz in verdünnter Salpetersäure, fällt den Baryt mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure aus, neutralisirt die Salpetersäure genau mit Ammoniak und fällt mit essigsaurem Blei. Es bildet sich ein weifser Niederschlag von acetopyrophosphorsaurem Blei, welcher unlöslich in Wasser aber leichtlöslich in verdünnter Salpetersäure ist. Er ergab 57,78 pC. Blei, während sich nach der oben angegebenen Formel 58,86 pC. berechnen.

Das *acetopyrophosphorsaure Silber*, $P_2(C_2H_3\Theta)Ag_3\Theta_7$, ist nach demselben Verfahren wie das Bleisalz erhalten worden, unter Anwendung von salpetersaurem Silber an der Stelle des essigsauren Blei's. Das Silbersalz ist ein weifser, etwas gelblich werdender Niederschlag. Es löst sich ohne Zersetzung in verdünnter Ammoniakflüssigkeit und auch in verdünnter Salpetersäure. Wenn man hingegen auf das getrocknete Salz einige Tropfen concentrirter Ammoniakflüssigkeit giefst, so geht Lösung vor sich, aber ein Theil des Silbers wird reducirt und bleibt als schwarzes Pulver in der Flüssigkeit. Gefunden wurden in diesem Salz 12,30 pC. Phosphor und 59,56 pC. Silber, während sich nach der oben gegebenen Formel 11,46 pC. Phosphor und 59,88 pC. Silber berechnen.

Durch Kochen mit Alkalien und Säuren wird die Acetopyrophosphorsäure sehr schwierig zu Phosphorsäure umgewandelt. Diese Umwandlung wird aber leicht bewirkt durch schmelzendes Kali oder schmelzendes kohlensaures Natron.

Die Einwirkung des Wasserstoffhyperoxyds auf die acetopyrophosphorige Säure wird ausgedrückt durch die Gleichung :



$$P_2(C_2H_3\Theta)H_3\Theta_5 + 2\,H_2\Theta_2 = P_2(C_2H_3\Theta)H_3\Theta_7 + 2\,H_2\Theta.$$

Es werden einfach zwei At. Sauerstoff fixirt, wie diefs die Formeln


Acetopyrophosphorige Säure


Acetopyrophosphorsäure

zeigen. — Diese Untersuchung ist in Wurtz' Laboratorium ausgeführt worden.

Bildung von salpetriger Säure aus Ammoniak.

Es ist bekannt, dafs Ammoniak durch übermangansaures Kali unter Entwickelung von Stickgas zersetzt wird; es scheint aber nicht beobachtet zu sein, dafs sich hierbei zugleich viel salpetrige Säure bildet. Auch ist die Gasentwickelung nicht besonders stark. Filtrirt man die entfärbte Flüssigkeit von dem gefällten Mangansuperoxydhydrat ab und verdunstet, so erhält man ein Gemenge von kohlensaurem und salpetrigsaurem Kali, aus dem Säuren reichlich rothe Dämpfe von salpetriger Säure entwickeln. *W.*

Zur Kenntnifs der Melilotsäure.

(Briefliche Mittheilung von Prof. Zwenger.)

Ich habe gefunden, dafs die Melilotsäure, wie schon in der früheren Abhandlung *) als wahrscheinlich ausgesprochen wurde, in der That Nichts Anderes ist, als Hydrocumarsäure, indem es mir gelang, sie durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässerige Cumarinlösung künstlich darzustellen. Diese Ueberführung des Cumarins in Melilotsäure gelingt aufserordentlich leicht; das Nähere werde ich in der bald nachfolgenden Abhandlung mittheilen.

*) Diese Annalen CXXVI, 266. *D. R.*

Ausgegeben den 15. November 1865.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXVI. Bandes drittes Heft.

Zur Kenntnifs der Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2};

von *Carl Schorlemmer.*

In verschiedenen früheren Mittheilungen habe ich gezeigt, dafs man durch Einwirkung von Chlor auf die s. g. Alkoholradicale Chloride erhält, welche identisch erscheinen mit denen, welche man auf dieselbe Weise aus den „isomeren" Kohlenwasserstoffen, welche im leichten Steinkohlenöl und im Steinöl enthalten sind und welche man als Hydrüre betrachtet, darstellen kann. Aus dieser Beobachtung zog ich den Schlufs, dafs diese Kohlenwasserstoffe nicht chemisch verschieden sind, eine Ansicht, welche, wie im Folgenden gezeigt werden wird, auch die richtige ist; ich liefs es aber dahin gestellt, ob die kleinen Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften dieser isomeren Körper wesentliche sind oder nicht. Um diese letztere Frage genügend zu lösen, konnte bei der grofsen Uebereinstimmung in den chemischen und den meisten physikalischen Eigenschaften, welche diese Körper zeigen, nur eine genaue Vergleichung der ganz reinen Kohlenwasserstoffe zum Ziele führen. Die Kohlenwasserstoffe aus amerikanischem Steinöl, welche durch fractionirte Destillation aus einem Gemische von vielen homo-

logen Verbindungen abgeschieden werden, eignen sich nicht dazu, da man keine Garantie für ihre Reinheit hat; und dadurch wird die Auswahl, welche man treffen kann, eine sehr beschränkte; denn wie ein Blick auf nachfolgende Tabelle zeigt, ist die Zahl der bis jetzt in reinem Zustande dargestellten eine kleine, und unter diesen zeigen sich nur wenige Fälle von Isomerie.

		Siedepunkt		Siedepunkt
C_2H_6	Methyl	--	Aethylwasserstoff	—
C_4H_{10}	Aethyl	—	—	—
C_5H_{12}	—	—	Amylwasserstoff	30°
C_6H_{14}	Aethyl-Butyl	62°	Hexylwasserstoff (Dale)	69,5°
C_7H_{16}	Aethyl-Amyl	90,5°	Heptylwasserstoff (Dale)	100,5°
C_8H_{18}	Butyl	108°		
C_9H_{20}	Butyl-Amyl	132°		
$C_{10}H_{22}$	Amyl	158°		
$C_{12}H_{26}$	Hexyl	202°		

Zu dem Zwecke, die oben gestellte Aufgabe zu lösen, habe ich folgende Kohlenwasserstoffe von der Formel C_7H_{16} einer genauen vergleichenden Untersuchung unterworfen, nämlich Aethyl-Amyl, Methyl-Hexyl, Heptylwasserstoff aus Azelaïnsäure (in Gemeinschaft mit Dale), und, der Vollständigkeit halber, auch Heptylwasserstoff aus Steinöl.

Die im Folgenden gegebenen Bestimmungen der specifischen Gewichte beziehen sich auf Wasser von 4° oder geben das Gewicht eines Cubikcentimeters in Grammen; die Angaben der Siedepunkte sind mit der nöthigen Correction versehen.

1) *Aethyl-Amyl.*

Aethyl-Amyl, wie man es durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Jodäthyl und Jodamyl gewinnt, enthält immer geringe Mengen von Aethyläther und Aethylamyläther, deren Bildung sich leicht erklärt, durch Spuren von Feuchtigkeit, welche schwierig ganz auszuschliefsen sind,

sowie auch durch kleine Mengen von in den Jodiden noch enthaltenen Alkoholen. Um dasselbe zu reinigen, wurde es mit einem Gemische von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt, wodurch auch Spuren von den Jodiden, welche hartnäckig anhaften, zerstört werden. Nachdem die Säuren keine weitere Einwirkung hatten, wurde mit Wasser gewaschen, mit Aetzkali getrocknet und über Natrium rectificirt, und so der reine Kohlenwasserstoff als leicht bewegliche Flüssigkeit erhalten, welche einen schwach ätherischen Geruch besitzt, der sich in nichts von dem des Heptylwasserstoffs aus Steinöl unterscheidet; wie überhaupt alle Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2} genau denselben Geruch besitzen, nur dafs derselbe um so stärker hervortritt, je flüchtiger der Körper ist. Aethyl-Amyl siedet bei 90 bis 91°; das specifische Gewicht wurde bei 17°,5 zu 0,6819 und bei 20° zu 0,6795 gefunden.

Leitet man einen ziemlich raschen Strom von Chlorgas im zerstreuten Tageslicht in diesen Kohlenwasserstoff, so wird dasselbe im Anfange vollständig unter Gelbfärbung der Flüssigkeit absorbirt; nach einiger Zeit tritt unter Erwärmung eine stürmische Entwickelung von Chlorwasserstoff ein, und von diesem Punkte an geht die Einwirkung des Chlors unter ruhiger Entbindung von Chlorwasserstoff voran.

Im directen Sonnenlichte dagegen findet sehr heftige Einwirkung statt, indem sich Kohlenstoff ausscheidet. Setzt man etwas Jod zu, so geht die Wirkung des Chlors auch im Dunklen weiter; aber es bilden sich auch leicht gröfsere Mengen von höher chlorirten Producten. Bei Anwendung von 200 bis 300 Grammen des Kohlenwasserstoffes unterbricht man den Chlorstrom nach einigen Stunden, schüttelt die Flüssigkeit mit festem Aetzkali, um Chlorwasserstoff und Feuchtigkeit zu entfernen, und destillirt den nicht angegriffenen Kohlenwasserstoff ab, um denselben wiederholt auf

die eben beschriebene Weise mit Chlor zu behandeln. Aus der Gesammtmenge des chlorirten Products läfst sich leicht durch fractionirte Destillation das Chlorid $C_7H_{15}Cl$ isoliren, als farblose Flüssigkeit, welche bei 146° bis 148° siedet. Die Bestimmungen des specifischen Gewichtes gaben bei 16°,5 0,8814, bei 18°,5 0,8780 und bei 22° 0,8757.

Erhitzt man dieses Chlorid mit essigsaurem Kalium und concentrirter Essigsäure in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit auf 160° bis 180°, so treten genau dieselben Erscheinungen auf, wie beim Chlorheptyl, das aus Heptylwasserstoff dargestellt wurde; unter Abscheidung von Chlorkalium bilden sich Heptylen und essigsaures Heptyl. Der Endpunkt der Reaction läfst sich leicht erkennen. In den erhitzten Röhren bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten; die untere besteht aus einer concentrirten Lösung des essigsauren Kaliums in Essigsäüre, und die obere aus dem Chlorid mit wenig Essigsäure. An der Berührungsfläche der beiden Schichten scheidet sich das Chlorkalium aus und sinkt allmählig in den unteren Theil der Röhre hinab; sobald sich kein Salz mehr an der Grenzfläche ausscheidet, ist die Reaction beendet. Man verdünnt nun den Röhreninhalt mit Wasser, wascht die aufschwimmende Flüssigkeit, trocknet dieselbe mit Chlorcalcium und trennt Heptylen und essigsaures Heptyl durch mehrere Destillationen.

Das Heptylen wurde nach wiederholter Rectification über Natrium als farblose, bewegliche, schwach lauchartig riechende Flüssigkeit erhalten, welche bei 93° bis 95° siedet und bei 12°,5 das specifische Gewicht 0,7060 hat und deren Analyse folgende Zahlen gab :

0,1799 Substanz gab 0,5640 Kohlensäure und 0,2380 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	85,7	85,50
H_{14}	14	14,3	14,64
	98	100,0	100,14

Der Siedepunkt der nach Abscheidung des Heptylens überbleibenden Flüssigkeit steigt rasch über 170°, und zwischen 178° und 180° destillirt reines essigsaures Heptyl, als farblose, angenehm nach Birnen riechende Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht bei 16°,5 zu 0,8707 gefunden wurde, und welche bei der Analyse folgende Zahlen ergab :

0,2015 Substanz gab 0,5055 Kohlensäure und 0,2090 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	68,35	68,42
H_{18}	18	11,39	11,52
O_2	32	20,26	—
	158	100,00	

Durch Erhitzen mit concentrirter Kalilauge wird dieser Aether leicht zersetzt; der abgeschiedene Heptylalkohol wurde über Chlorcalcium getrocknet und über ein Stückchen Natrium rectificirt. Dieser Alkohol besitzt einen dem Hexylalkohol ähnlichen Geruch, welcher aber auch etwas an Octylalkohol erinnert; der früher von mir beschriebene Heptylalkohol aus Heptylwasserstoff riecht etwas verschieden, nicht so rein und durchdringend *). Die aus Aethyl-Amyl

*) Um diese Alkohole, sowie den im Nachfolgenden beschriebenen, mit dem von Bouis und Carlet aus Oenanthol dargestellten Heptylalkohol zu vergleichen, erhitzte ich ein Gemisch von Oenanthol und Eisessig mit Zink in einer starken Flasche im Wasserbade. Die Flasche war mit einer zweischenkeligen Röhre versehen, deren längerer Schenkel in eine 500 MM. hohe Quecksilbersäule tauchte. Nach mehrtägiger Digestion wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Oel wiederholt mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natrium geschüttelt, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation zeigte sich, dafs der gröfste Theil aus einer über 200° siedenden Flüssigkeit bestand; ich erhielt nur eine kleine Menge, welche zwischen 180° und 190° destillirte und deren Geruch nur entfernt an essigsaures Heptyl erinnerte. Dieselbe wurde mit concentrirter Kalilauge erhitzt, wobei sie sich stark bräunte; bei der Destillation wurden 2 Grm. einer Flüssigkeit erhalten, welche, über etwas Natrium

erhaltene Verbindung siedet bei 163° bis 165° und hat bei 13°,5 das specifische Gewicht 0,8291; die Analyse ergab :

0,2435 Substanz gab 0,6455 Kohlensäure und 0,3075 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	72,4	72,30
H_{16}	16	13,8	14,03
O	16	13,8	—
	116	100,0	

Concentrirte Schwefelsäure löst diesen Alkohol unter Erwärmung und schwacher Bräunung auf; aber das Baryum- und Kaliumsalz, welches ich aus der mit Wasser verdünnten Lösung darzustellen suchte, wurden nur als gummiartige Massen erhalten, welche sich leicht in Wasser und Alkohol lösten, sich aber durchaus nicht zum Krystallisiren bringen liefsen. Die kleine Menge des erhaltenen Alkohols erlaubte mir nicht, den Versuch mit gröfseren Quantitäten zu wiederholen, was wohl bessere Resultate ergeben hätte.

Um die Oxydationsproducte des Alkohols zu studiren, wurde derselbe in einer Retorte mit zweifach-chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure vorsichtig erwärmt, wobei eine heftige Reaction eintritt, welche jedoch bald nachläfst; es wurde dann abdestillirt, das saure Destillat mit

---

rectificirt, zwischen 163° und 168° überging und deren Geruch dem des Heptylalkohols ähnelte. Das specifische Gewicht war aber viel geringer, nämlich nur 0,795 bei 15°, und die Analyse ergab Zahlen, welche durchaus nicht mit der Zusammensetzung des Heptylalkohols stimmten, sondern aus denen sich nur die Formel $C_{14}H_{30}O$ berechnen liefs.

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	78,5	78,4	78,4
H	14,0	14,3	14,4
O	7,5	—	—
	100,0		

Die geringe Menge der Substanz, welche vielleicht ein Gemisch war, verhinderte mich, die Sache weiter zu verfolgen.

Sodalösung geschüttelt und das nicht gelöste Oel wiederholt mit der oxydirenden Mischung behandelt. Die Lösung des so erhaltenen Natriumsalzes wurde im Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und destillirt. Das saure Destillat, auf welchem eine ölige Schicht schwamm, wurde, um Spuren von übergerissener Schwefelsäure zu entfernen, rectificirt. Die so erhaltene reine Säure ist Oenanthylsäure, wie der Geruch sowohl, als die Analysen des Silbersalzes nachweisen.

1) 0,2320 dieses Silbersalzes, welches durch Neutralisation der Säure mit Ammoniak und Fällen mit salpetersaurem Silber als weifser flockiger Niederschlag erhalten wurde, gab 0,1065 Silber.

2) 0,1790 Silbersalz, welches durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Silber dargestellt wurde, gab 0,0816 Silber.

Berechnet für	Gefunden	
$C_7H_{13}AgO_2$	1.	2.
45,57 pC. Ag	45,73	45,59

Bei der Oxydation des Alkohols tritt im Anfange ein starker Geruch nach Oenanthol auf; nach der Behandlung des letzten Destillates mit Sodalösung blieb eine geringe Menge einer leichten Flüssigkeit zurück, welche stark nach Oenanthol roch und mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natrium zu einem Krystallbrei erstarrte, wobei einige Tröpfchen einer angenehm ätherisch riechenden Flüssigkeit zurückblieben.

2) *Methyl-Hexyl.*

Methyl-Hexyl (Methyl-Caproyl) wurde schon von Wurtz durch Electrolyse eines Gemisches von essigsaurem und önanthylsaurem Kalium dargestellt, aber nur in geringer Menge und in unreinem Zustande erhalten *). Ich bediente mich zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes derselben

---

*) Diese Annalen XCVI, 372.

Methode und kann nur alle Angaben von Wurtz bestätigen. Die kleine Menge aromatisch riechenden Oels, zu dessen Gewinnung 120 Gramm von önanthylsaurem Kalium verwendet wurden, ward zur weiteren Reinigung mit concentrirter Schwefelsäure destillirt, wobei Schwärzung und reichliche Enwickelung von schwefliger Säure eintrat. Nach dem Waschen mit Wasser wurde das Destillat genau wie Aethyl-Amyl mittelst Salpetersäure, Aetzkali und Natrium behandelt und sodann durch fractionirte Destillation der Kohlenwasserstoff C_7H_{16} von dem in gröfster Menge vorhandenen Hexyl $C_{12}H_{26}$ getrennt. Methyl-Hexyl siedet bei 89° bis 91° und hat bei 19° das specifische Gewicht 0,6789. Es wurde mit folgenden Resultaten analysirt :

0,2002 Substanz gab 0,6150 Kohlensäure und 0,2900 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C_7	84	83,78
H_{16}	16	16,10
	100	99,88.

Die geringe Menge, welche ich erhielt, war nur hinreichend, um obige Eigenschaften festzustellen, welche sehr nahe mit denen von Aethyl-Amyl stimmen, und ich halte diese beiden Kohlenwasserstoffe für identisch, obgleich ich die Reactionen des Methyl-Hexyls nicht untersuchen konnte.

3) *Heptylwasserstoff aus Azelaïnsäure;*
von *C. Schorlemmer* und *R. S. Dale.*

Der eine von uns hat in einer früheren Mittheilung gezeigt *), dafs man durch Erhitzen von Azelaïnsäure mit Aetzbaryt ein aromatisch riechendes Destillat erhält, welches der Hauptmenge nach aus dem Kohlenwasserstoff C_7H_{16} besteht, welchen man durch geeignete Behandlung mit Sal-

*) Diese Annalen CXXXII, 247.

petersäure u. s. w. leicht isoliren kann *). Indem wir eine grofse Menge von Ricinusöl mit Salpetersäure oxydirten,

---

*) Bei der Einwirkung von Aetzbaryt auf Azelaïnsäure bilden sich neben Heptylwasserstoff noch mehrere andere Körper, und es gelang uns, einen derselben zu isoliren. Destillirt man nämlich das Rohproduct mit Wasser, so geht hauptsächlich der Kohlenwasserstoff C_7H_{16} über und die zurückbleibende Substanz erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche von einem braunen, aromatisch riechenden Oele durchtränkt ist. Durch Pressen zwischen Fliefspapier und Umkrystallisiren aus heifsem verdünntem Alkohol, worin das Oel wenig löslich ist, läfst sich der feste Körper leicht rein erhalten. Derselbe krystallisirt in kleinen, weifsen, seideglänzenden Nadeln, welche geruch- und geschmacklos sind, sich leicht in Alkohol und Aether lösen und in Wasser unlöslich sind. Die Snbstanz schmilzt bei 41° bis 42°, erstarrt wieder bei 40°, und destillirt ohne Zersetzung bei 283° bis 285° (nicht corrigirt). Die Analyse ergab 85,77 pC. Kohlenstoff und 14,40 pC. Wasserstoff; der Körper ist demnach ein Kohlenwasserstoff der Reihe C_nH_{2n}. Die kleine Menge erlaubte leider keine Bestimmung der Dampfdichte. Setzt man Brom tropfenweise zu dem in Wasser vertheilten Kohlenwasserstoff, so verbinden sich beide Körper unter Erwärmung zu einer beinahe farblosen, schweren öligen Flüssigkeit, welche ähnlich wie Aethylenbromid riecht. Leider ging die gröfste Menge dieses Bromids durch einen unglücklichen Zufall verloren und nur eine kleine Menge blieb übrig, welche, um einen Ueberschufs von Brom zu entfernen, mit verdünnter Natronlauge behandelt worden war, wobei aber Zersetzung eingetreten zu sein scheint, indem sich der Geruch gänzlich geändert hatte. Diese Bromverbindung wurde mit Wasser gewaschen, in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit kohlensaurem Kalium getrocknet, der Aether durch gelindes Erwärmen und Stehenlassen im Exsiccator über Schwefelsäure entfernt und so eine kleine Menge einer bräunlich gefärbten Flüssigkeit erhalten, welche gerade zu einer Brombestimmung hinreichte. Die Analyse ergab 25,8 pC. Brom. Dem Siedepunkt nach erscheint es wahrscheinlich, dafs die Molecularformel des Kohlenwasserstoffes $C_{16}H_{32}$ ist, und nimmt man an, dafs dem Bromid $C_{16}H_{32}Br_2$ durch die Natronlauge HBr entzogen worden, so wäre die analysirte Verbindung $C_{16}H_{31}Br$, welche Formel 26,4 pC. Brom verlangt. Der Kohlenwasserstoff ist daher wahrscheinlich isomer mit Ceten.

verschafften wir uns gegen 500 Gramm reine Azelaïnsäure, woraus wir 30 Gramm des Kohlenwasserstoffes C_7H_{16} erhielten, welcher, wie früher, keinen constanten Siedepunkt hatte, sondern zwischen 95° und 100° destillirte. Durch mehrere fractionirte Destillationen wurde daraus eine geringe Menge von Hexylwasserstoff abgeschieden, welcher von der der Azelaïnsäure noch anhaftenden Suberinsäure herrührte. Der so erhaltene reine Heptylwasserstoff siedet constant bei 100°,5 und hat bei 20°,5 das specifische Gewicht 0,6840. Bei der Bestimmung der Dampfdichte wurden folgende Resultate erhalten :

Ballon mit Luft	7,5660
Temperatur der Luft	16°,5
Ballon mit Dampf	7,7830
Temperatur beim Zuschmelzen . .	140°
Capacität des Ballons	115,5 CC.

Berechnete Dampfdichte	Gefunden
3,46	3,63

Chlor greift diesen Kohlenwasserstoff im zerstreuten Tageslichte leicht an, und man erhält, wenn man denselben auf die nämliche Weise, wie beim Aethyl-Amyl angegeben ist, behandelt, neben einer kleinen Menge von höher chlorirten Producten, vorzugsweise das Chlorid $C_7H_{15}Cl$, als farblose Flüssigkeit, welche genau denselben Geruch besitzt, wie das aus Aethyl-Amyl dargestellte Chlorid, aber bei einer höheren Temperatur, nämlich bei 151° bis 153° siedet. Das specifische Gewicht wurde bei 18°,5 zu 0,8737 und bei 20° zu 0,8725 gefunden.

0,3045 Substanz gab 0,3165 Chlorsilber und 0,0045 Silber.

Berechnet für $C_7H_{15}Cl$	Gefunden
26,40 pC. Cl	26,20 pC.

Wird dieses Chlorid in zugeschmolzenen Röhren mit Essigsäure und essigsaurem Kalium auf 160° bis 180° erhitzt, so scheidet sich Chlorkalium aus und es bildet sich vorzugsweise essigsaures Heptyl, neben einer kleinen Menge von

Heptylen, während das Chlorid aus Aethyl-Amyl beide Körper in ungefähr gleichen Mengen liefert. Die vollständige Zersetzung findet auch in kürzerer Zeit statt. Beide Verbindungen wurden, wie oben angegeben, gereinigt.

Das so erhaltene Heptylen ist eine farblose, bewegliche, lauchartig riechende Flüssigkeit, welche bei 95° bis 97° siedet, bei 19°,5 das specifische Gewicht 0,7026 hat und deren Analyse folgende Zahlen gab :

0,1952 Substanz gab 0,6130 Kohlensäure und 0,2510 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	85,7	85,65
H_{14}	14	14,3	11,28
	98	100,0	99,93

Das essigsaure Heptyl gleicht vollkommen dem aus Aethyl-Amyl dargestellten; es siedet bei 180° bis 182° und hat bei 16° das specifische Gewicht 0,8605; es wurde mit folgenden Resultaten analysirt :

0,2446 Substanz gab 0,6135 Kohlensäure und 0,2540 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	68,35	68,40
H_{18}	18	11,39	11,53
O_2	32	20,26	—
	158	100,00	

Durch Erhitzen mit concentrirter Kalilauge wurde daraus Heptylalkohol erhalten, welcher über Aetzbaryt getrocknet zwischen 164° und 167° destillirte. Das specifische Gewicht desselben wurde bei 19°,5 zu 0,8286 gefunden. Dieser Alkohol besitzt genau den Geruch des aus Aethyl-Amyl erhaltenen.

Wird derselbe mit Chromsäure oxydirt, so tritt anfänglich Geruch nach Oenanthol auf, und es bildet sich eine ölige Säure, welche den Geruch der Oenanthylsäure besitzt, als welche sie sich auch durch Analyse des durch Sättigen

mit kohlensaurem Silber daraus gewonnenen Silbersalzes auswies :

0,1205 Silbersalz gab 0,0551 Silber.

Berechnet für $C_7H_{13}AgO_2$	Gefunden
45,57 pC. Ag	45,72 pC.

4) *Heptylwasserstoff aus Steinöl.*

Dieser Kohlenwasserstoff, welchen ich im leichten Steinkohlentheeröl und im amerikanischen Steinöl auffand, siedet meinen früheren Beobachtungen zufolge bei 98⁰ bis 99⁰; Pelouze und Cahours geben 92⁰ bis 94⁰ als dessen Siedepunkt. Ich liefs neuerdings durch H. Wright Steinöl, welches unter 100⁰ siedete und aus welchem der bei 98⁰ siedende Kohlenwasserstoff zum Theil schon abgeschieden worden, wiederholt mit einem Gemische von Schwefelsäure und Salpetersäure behandeln und über Natrium fractionirt destilliren. Während längerer Zeit destillirte die gröfste Fraction zwischen 95⁰ und 100⁰, wobei jedoch immer eine kleine Menge über 100⁰ siedender Flüssigkeit zurückblieb. Als kein solcher Rückstand mehr beobachtet wurde, ward die Destillation so lange fortgesetzt, bis keine weitere Erniedrigung des Siedepunktes stattfand, und so zuletzt die gröfste Menge mit dem Siedepunkte 90⁰ bis 92⁰ erhalten. Die Analyse und Bestimmung der Dampfdichte ergab folgende Resultate :

1) 0,2647 Substanz gab 0,6310 Kohlensäure und 0,2935 Wasser.

2) 0,2114 Sobstanz gab 0,6515 Kohlensäure und 0,3030 Wasser.

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
C_7	84	84,08	84,05
H_{16}	16	15,93	15,93
	100	100,01	99,98

1) Ballon mit Luft	6,8755
Temperatur der Luft . . .	10⁰
Ballon mit Dampf	7,0135
Temperatur beim Zuschmelzen	162⁰
Capacität des Ballons . . .	88,9 CC.
Zurückgebliebene Luftblase .	0,2 CC.

2)	Ballon mit Luft	8,3717
	Temperatur der Luft . . .	11°
	Ballon mit Dampf	8,5661
	Temperatur beim Zuschmelzen	152°
	Capacität des Ballons . . .	119°,3.

Berechnete Dampfdichte für C_7H_{16}	Gefunden 1)	Gefunden 2)
3,46	3,45	3,46.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts ergab 0,7259 bei 0°, 0,7148 bei 15°, 0,6999 bei 32° und 0,6867 bei 48°; dasselbe ist demnach nicht verschieden von dem des bei 98° siedenden Kohlenwasserstoffs, welches ich bei 15°,5 zu 0,7149 fand. Es gelang mir nicht, dasselbe weiter zu erniedrigen; nach Behandlung des Kohlenwasserstoffs mit concentrirter Salpetersäure und mit Schwefelsäure und chromsaurem Kalium in der Wärme und Rectification über Natrium ergab sich das specifische Gewicht bei 21° zu 0,7072. Pelouze und Cahours geben für ihren Kohlenwasserstoff die viel niedrigere Zahl 0,6995 bei 15°. Neuerdings hat Warren einige Angaben über die Kohlenwasserstoffe im pennsylvanischen Steinöl veröffentlicht *), welche derselbe nach einer neuen Methode, die er als fractionirte Condensation bezeichnet, isolirt hat; hiernach sollen im Steinöl zwei Reihen von Kohlenwasserstoffen enthalten sein, deren isomere Glieder einen Unterschied von ungefähr 7° in den Siedepunkten zeigen. Die Richtigkeit dieser Ansicht scheint durch die von mir erhaltenen Resultate bestätigt zu werden.

Die Derivate des bei 98° siedenden Kohlenwasserstoffs habe ich schon früher beschrieben; dieselben zeigen in ihren Eigenschaften grofse Uebereinstimmung mit den oben beschriebenen Heptylverbindungen, unterscheiden sich aber von

---

*) Memoirs of the American Academy. New Ser. Vol. IX, 166.

denselben, wie die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe selbst, durch ein viel höheres spec. Gewicht. Diese Verschiedenheit rührt zum Theil wohl davon her, dafs dieselben noch Beimischungen enthalten, worauf die gelbliche Farbe, welche dieselben häufig im Anfange zeigen, so wie ein unangenehmer Beigeruch, der sich öfters bei denselben findet, hindeuten. Ob aber diese Verunreinigungen hinreichend sind, das spec. Gewicht um 2 bis 4 pC. zu erhöhen, scheint mir doch unwahrscheinlich; solche Beimischungen können, wie die Analysen zeigen, doch nur sehr gering sein; und die höheren spec. Gewichte der Kohlenwasserstoffe aus Steinöl und deren Derivate sind wohl eine wesentliche Eigenschaft derselben.

Bestimmt verschieden sind jedenfalls Aethyl-Amyl und der Kohlenwasserstoff aus Azelaïnsäure durch ihre um 10° verschiedenen Siedepunkte, und eben so die entsprechenden Chloride, welche bei einer um 5° verschiedenen Temperatur sieden. Auch die übrigen Derivate zeigen wenn auch geringe Unterschiede in den Siedepunkten sowohl, als auch in den spec. Gewichten. Ich halte diese Unterschiede für wesentliche, denn wenn ich auch einige dieser Körper nur in geringer Menge erhielt, so wurde doch die gröfste Sorgfalt auf ihre Reinigung verwendet; die Siedepunkte wurden mit den nöthigen Vorsichtsmafsregeln, unter möglichst gleichen Bedingungen mit demselben Thermometer bestimmt; eben so die spec. Gewichte, deren Angabe stets das Mittel aus mehreren, unter sich gut stimmenden Beobachtungen ist.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Siedepunkte und spec. Gewichte der oben beschriebenen und der aus Steinöl dargestellten Heptylverbindungen.

Heptylverbindungen

aus

Formel		Steinöl	Azelaïnsäure	Aethyl-Amyl	Methyl-Hexyl
C_7H_{16}	Siedep. Spec. G.	98° (91°) 0,7149 b. 15°,5	100°,5 0,6840 b. 20°,5	90°,5 0,6819 b. 18°,5	90° 0,6789 bei 19°
C_7H_{14}	Siedep. Spec. G.	96° 0,7383 b. 17°,5	96° 0,7026 b. 19°,5	94° 0,7060 b. 12°,5	—
$C_7H_{15}Cl$	Siedep. Spec. G.	149° 0,8965 bei 19°	152° 0,8737 b. 18°,5	147° 0,8780 b. 18°,5	—
$C_7H_{16}O$	Siedep. Spec. G.	164°,5 0,8479 bei 16°	165°,5 ? 0,8286 b. 19°,5	164° 0,8291 b. 13°,5	—
$\left.\begin{matrix}C_7H_{15}\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$	Siedep. Spec. G.	180° 0,8868 bei 19°	181° 0,8605 bei 16°	179° 0,8707 b. 16°,5	—

Zur Vervollständigung dieser Untersuchung beabsichtigte ich die Kohlenwasserstoffe von der Formel C_6H_{14} auf gleiche Weise zu untersuchen; aber ich konnte diese Absicht bis jetzt nicht ausführen, weil mir weder Butylalkohol zu Gebote stand, um Aethyl-Butyl darzustellen, noch es mir gelang, den Kohlenwasserstoff Methyl-Amyl auf irgend eine Weise zu erhalten, indem derselbe sich nicht bei der von Wurtz zur Darstellung der gemischten Radicale gegebenen Methode bildet.

Erhitzt man ein Gemisch von Jodmethyl und Jodamyl mit Natrium, so überzieht sich das letztere langsam mit einer harten Schichte von Jodnatrium und alle Einwirkung hört bald vollständig auf. Da der Siedepunkt der Mischung unter dem Schmelzpunkte des Natriums liegt, so setzte ich reines Amyl zu, um den Siedepunkt zu erhöhen; aber auch das geschmolzene Metall übte eine nur sehr langsame Einwirkung aus; es entwickelte sich eine ziemliche Menge von Gas;

aber selbst nach wochenlangem Erhitzen waren noch grofse Mengen der Jodide unangegriffen, und als dieselben mit concentrirter Salpetersäure zerstört worden waren, bestand die nicht angegriffene Flüssigkeit nur aus reinem Amyl. Zusatz von wasserfreiem Aether gab keinen besseren Erfolg; in der Kälte findet fast keine Einwirkung statt; erhitzt man zugeschmolzene Röhren im Wasserbade, so sind die Jodide nach einigen Stunden vollständig zersetzt. Beim Oeffnen der Röhren entweicht viel Gas und die zurückbleibende Flüssigkeit enthält neben Aether nur Amyl, aber keine Spur eines gemischten Alkoholradicals.

Ueber die Synthese dreibasischer Säuren;

von *Maxwell Simpson**).

Ich habe früher **) eine vorläufige Mittheilung gemacht über eine dreibasische Säure von der Zusammensetzung $C_{12}H_8O_{12}$, welche sich bei der Einwirkung von Kali auf Dreifach-Cyanallyl bildet. Es ist mir gelungen, das in dieser Mittheilung angegebene Verfahren zur Darstellung dieser Säure sehr erheblich zu verbessern, so dafs ich dieselbe jetzt in gröfserer Menge und mit ziemlicher Leichtigkeit erhalten kann. Ich werde dieses verbesserte Verfahren wie auch die Beschreibung der Krystallform der Säure, welche ich Prof. Miller in Cambridge verdanke, in einer ausführlicheren Abhandlung kennen lehren.

---

*) Proceedings of the London Royal Society XIV, 77.

**) Vgl. diese Annalen CXXVIII, 351.

Kekulé *) schlägt vor, diesen Körper als Carballylsäure zu bezeichnen. Ich kann jedoch diese Benennung nicht ohne einige Modification annehmen, da neuere Untersuchungen **) erwiesen haben, dafs sie mit Recht der Crotonsäure zukommt. Ich schlage defshalb zur Vermeidung von Verwirrung die Bezeichnung *Tri*carballylsäure vor.

Seit der Veröffentlichung meiner vorläufigen Mittheilung habe ich auch verschiedene Salze und Aether dieser Säure dargestellt, und gebe im Folgenden eine kurze Beschreibung derselben.

Tricarballylsäure - Aether $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_6''' \\ (C_4H_5)_3 \end{matrix}\right\} O_6$. — Dieser Aether wird leicht dargestellt durch Einleiten von wasserfreier Chlorwasserstoffsäure in eine Lösung von Tricarballylsäure in wasserfreiem Alkohol. Das nach Verdampfen des Alkohols erhaltene Product destillirt zwischen 295 und 305° C. Es ist eine farblose Flüssigkeit, etwas weniges löslich in Wasser, und von scharfem Geschmack. Mit festem Kalihydrat erhitzt wird es zersetzt, unter Bildung von Alkohol und Regeneration der Säure.

Tricarballylsäure - Amyläther $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_6''' \\ (C_{10}H_{11})_3 \end{matrix}\right\} O_6$. — Diese Verbindung entsteht bei dem Einleiten von wasserfreier Chlorwasserstoffsäure in ein, bei der Temperatur des siedenden Wassers erhaltenes Gemisch von 1 Gewichtstheil Tricarballylsäure und 2 Gewichtstheilen reinem Amylalkohol. Das Product läfst sich theilweise in der Art reinigen, dafs man es in einer Retorte bis 200° C. erhitzt und es dann nach einander in Alkohol und in Aether löst. Es ist eine dick-ölige Flüssigkeit, specifisch schwerer als Wasser, und

---

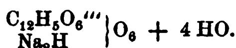
*) Lehrbuch d. organ. Chemie, Bd. II, S. 187.

**) Diese Annalen CXXXI, 58.

von scharfem Geschmack. Sein Siedepunkt läfst sich nicht mehr mittelst des Quecksilber-Thermometers bestimmen. Bei dem Erhitzen mit festem Kalihydrat wird es zu Amylalkohol und Tricarballylsäure gespalten.

Glyceri-tricarballylsaurer Baryt $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_6''' \\ C_6H_7O_4' \\ Ba_2 \end{matrix}\right\} O_6$. — Dieses Salz wurde in folgender Weise dargestellt : Ein Gemische von 1 Theil Tricarballylsäure und 2 Theilen reinem Glycerin wurde in einer zugeschmolzenen Glasröhre einige Stunden lang auf 200^0 erhitzt; das Product wurde mit Barytlösung neutralisirt, zur Trockne eingedampft, und zur Entfernung des nicht in Verbindung eingegangenen Glycerins mit wasserfreiem Alkohol digerirt. Ein röthlich-gelbes Pulver wurde auf diese Art erhalten, welchem, wie ich nicht bezweifle, die durch die oben gegebene Formel ausgedrückte Zusammensetzung zukommt, obgleich meine Analysen nicht sehr gut mit derselben stimmen. Die mit dem Baryt verbundene Säure ist zweibasisch, und sie hat die Formel : $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_6''' \\ C_6H_7O_4' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_6$.

Die *Natronsalze der Tricarballylsäure* sind sehr leicht löslich in Wasser und nur schwierig krystallisirt zu erhalten. Ich glaube, dafs sich drei Salze darstellen lassen, welche resp. 1, 2 und 3 Aeq. Natrium enthalten. Ein Aeq. der Säure braucht, wie ich gefunden habe, für vollständige Neutralisirung genau 3 Aeq. reines kohlensaures Natron. Die Zusammensetzung des Salzes mit 2 Aeq. Natrium, welches ich krystallisirt erhielt, ist wahrscheinlich



$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_6''' \\ Na_2H \end{matrix}\right\} O_6 + 4\,HO.$$

Tricarballylsaurer Kalk $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_6''' \\ Ca_3 \end{matrix}\right\} O_6 + 4\,HO$. — Wird eine Lösung der Säure mit Kalkwasser neutralisirt und eingedampft, so scheidet sich ein weifses amorphes Pulver aus,

welches das fragliche Salz ist. Es ist nur wenig löslich in Wasser, leichter löslich in verdünnten Säuren.

Tricarballylsaures Kupfer $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_6{}'''\\ Cu_3\end{matrix}\right\}O_6$. — Dieses Salz scheidet sich bei Zusatz von schwefelsaurem Kupfer zu einer heifsen Lösung von tricarballylsaurem Natron als ein schönes bläulichgrünes Pulver aus. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Säuren.

Tricarballylsaures Blei $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_6{}'''\\ Pb_3\end{matrix}\right\}O_6$. — Dieses Salz scheidet sich aus bei dem Zusatz eines Ueberschusses von essigsaurem Blei zu einer Lösung von tricarballylsaurem Natron. Es ist ein weifses Pulver, unlöslich in Wasser, aber löslich in verdünnter Salpetersäure.

Die Zusammensetzung der vorhergehenden Salze und Aetherarten bestätigt ganz die Ansicht, welche ich bezüglich der Basicität dieser Säure in meiner vorläufigen Mittheilung aussprach. Sie ist, wie ich glaube, jetzt der einzige Repräsentant ihrer Klasse; aber sie wird wohl nicht lange so allein stehen bleiben, da das Verfahren, nach welchem sie erhalten wurde, ohne Zweifel sich als allgemeiner anwendbar bewähren wird.

Diese Säure steht in derselben Beziehung zu der Citronensäure, wie die Bernsteinsäure zu der Aepfelsäure :

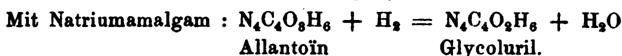
$C_{12}H_8O_{12}$	Tricarballylsäure	$C_8H_6O_8$	Bernsteinsäure
$C_{12}H_8O_{14}$	Citronensäure	$C_8H_6O_{10}$	Aepfelsäure.

Dafs diese Beziehungen nicht nur auf dem Papier, sondern in der Natur der betreffenden Körper selbst existiren, ist meiner Ansicht nach höchst wahrscheinlich. Um hierüber Gewifsheit zu erlangen, habe ich versucht, durch die Addition von 2 Aeq. Sauerstoff die Tricarballylsäure in Citronensäure umzuwandeln; meine in dieser Richtung angestellten Versuche haben bis jetzt noch nicht den gewünschten Erfolg gehabt.

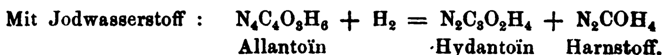
Notiz über die Hydantoïnsäure und das Allantoïn;

von *Adolf Baeyer.*

Rheineck (diese Annalen CXXXIV, 219) hat durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Allantoïn eine interessante Substanz, das Glycoluril, dargestellt, dabei aber die sehr nahen Beziehungen übersehen, welche zwischen der Einwirkung von diesem Reagens und der Jodwasserstoffsäure auf Allantoïn stattfinden. Der einzige Unterschied besteht nämlich darin, dafs beim Behandeln mit Natriumamalgam der Harnstoff mit dem Hydantoïn verbunden bleibt, mit Jodwasserstoff aber davon abgespalten wird :

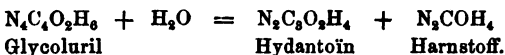


Mit Natriumamalgam : $N_4C_4O_3H_6 + H_2 = N_4C_4O_2H_6 + H_2O$
Allantoïn — Glycoluril.



Mit Jodwasserstoff : $N_4C_4O_3H_6 + H_2 = N_2C_3O_2H_4 + N_2COH_4$
Allantoïn — Hydantoïn — Harnstoff.

Der Austritt von Harnstoff bei letzterer Reaction ist sehr natürlich, da das Glycoluril mit Säuren gekocht in Harnstoff und Hydantoïn zerfällt :



$$N_4C_4O_2H_6 + H_2O = N_2C_3O_2H_4 + N_2COH_4$$
Glycoluril — Hydantoïn — Harnstoff.

Rheineck hat diese Reaction nicht weiter verfolgt, sondern nur beobachtet, dafs sich beim Kochen mit Salzsäure weifse Nadeln bilden. Ich fand, dafs Glycoluril beim Kochen mit Salzsäure mit grofser Leichtigkeit in Hydantoïn und Harnstoff gespalten wird. Das so dargestellte Hydantoïn gleicht vollkommen dem aus Allantoïn mit HJ, und dem aus Alloxansäure und Bromacetylharnstoff dargestellten. Es war schwach gelb gefärbt und gab folgende Zahlen :

0,3190 Grm. gaben 0,4254 CO_2 und 0,1255 H_2O.

	berechnet	gefunden
C_8	36	36,37
H_4	4	4,37
N_2	—	—
O_2	—	—

Diese Spaltung tritt zum Theil auch schon bei der Reduction des Allantoïns mit Natrium ein; es wurde Hydantoïn in der Mutterlauge nachgewiesen.

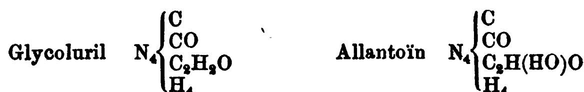
Rheineck hat ferner durch Kochen des Glycolurils mit Barytwasser Hydantoïnsäure erhalten. Es spaltet sich dabei die Substanz in Harnstoff und Hydantoïn, und das letztere nimmt zugleich ein At. Wasser auf. Die so erhaltene Hydantoïnsäure ist vollkommen mit der von mir aus Hydantoïn erhaltenen identisch und jedenfalls auch mit der von Heintz aus Harnstoff und Glycocoll dargestellten. Ich hatte bei meiner Untersuchung dieser Substanzen es versäumt, die Säure im reinen Zustande darzustellen, weil meine Aufmerksamkeit auf andere Körper gerichtet war, und habe sie daher nicht im krystallisirten Zustande gesehen (diese Annalen CXXX, 160).

Aus diesem Grunde habe ich Hrn. Herzog veranlafst, die Hydantoïnsäure einem näheren Studium zu unterwerfen und derselbe hat gefunden, dafs sie sehr schön krystallisirt und in allen Punkten mit der Rheineck'schen Säure übereinstimmt.

Dafs dieser Chemiker bei der Analyse derselben übrigens 31,27 pC. C anstatt 30,5 pC. gefunden hat, liegt daran, dafs das Glycoluril nicht lange genug mit Barytwasser gekocht wurde; es zeigt sich derselbe Umstand auch beim Hydantoïn und rührt von etwas unzersetztem Hydantoïn her, welches der Säure hartnäckig anhängt.

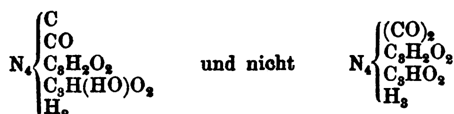
Für die Constitution des Allantoïns ist das Glycoluril sehr interessant, da dieser Körper unzweifelhaft ein Glycolyl-

Abkömmling des Dicyandiamidins (der zwischen Harnstoff und Cyanamid intermediären Verbindung $N_4C_2OH_6$) ist, wie auch Rheineck annimmt. Eben so unzweifelhaft ist es aber auch, dafs das Allantoïn analog zusammengesetzt, also Oxyglycolyl-Dicyandiamidin ist :



und nicht $N_4\left\{\begin{array}{l}(CO)_2\\C_2HO,\\H_5\end{array}\right.$ wie ich a. a. O. S. 167 angenommen habe.

Es ist nämlich sehr viel wahrscheinlicher, dafs das Natrium die Glyoxyl- zur Glycolylgruppe reducirt, als dafs es eine Harnstoffverbindung in einen Abkömmling des Dicyandiamidins verwandeln sollte. Vielleicht gehören auch die anderen Biureïde der Harnsäuregruppe in die Klasse der substituirten Dicyandiamidine, so dafs z. B. Hydurilsäure die Formel



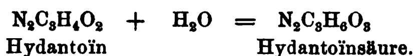
hätte. Indessen glaube ich, dafs zur Beantwortung dieser Frage, die mich schon vor längerer Zeit beschäftigt hat, noch weitere Untersuchungen gehören.

Ueber die Hydantoïnsäure;

von *Georg Herzog*.

Das Material zur Darstellung dieser Säure war das Hydantoïn, welches aus Alloxansäure nach der in diesen

Annalen CXXX, 159 von Hrn. Dr. Baeyer in den Untersuchungen über die Harnsäuregruppe angegebenen Methode dargestellt wurde. Aus dem gereinigten Hydantoïn wurde zunächst das Baryumsalz durch längeres Kochen mit überschüssigem Barytwasser, wie es schon in der eben citirten Abhandlung über die Harnsäuregruppe Bd. CXXX, 160 geschehen, dargestellt. Die Bildung des Salzes geschieht unter Aufnahme von Wasser nach folgender Gleichung :



$$\underset{\text{Hydantoïn}}{N_2C_3H_4O_2} + H_2O = \underset{\text{Hydantoïnsäure.}}{N_2C_3H_6O_3}$$

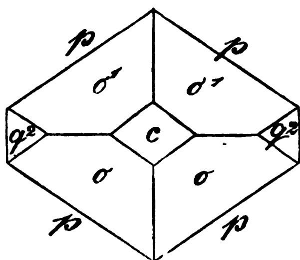
Um das sehr leicht lösliche Baryumsalz aus der Lösung zu erhalten, fällt man den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure aus, concentrirt die von dem kohlensauren Baryum befreite Lösung bis zur Syrupconsistenz im Wasserbade und fällt dann das hydantoïnsaure Baryum mit Alkohol aus. War die Lösung zu wenig concentrirt, so bekommt man das Baryumsalz nicht in zusammenballenden weifsen Flocken, sondern als schmierige Masse, welche jedoch beim Rühren mit Alkohol, nachdem die überstehende Flüssigkeit decantirt ist, immer zäher wird und dann ebenfalls erstarrt. Das Baryumsalz wurde in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure genau zersetzt und die vom schwefelsauren Baryum abfiltrirte Lösung durch Concentriren auf dem Wasserbade zur Krystallisation gebracht. Die Hydantoïnsäure, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist, krystallisirt aus der Lösung nach dieser Darstellung derselben immer etwas gefärbt; doch wird sie durch ein- oder mehrmaliges Umkrystallisiren vollständig weifs und zur Analyse rein erhalten. Ist die erste Krystallisation sehr dunkel gefärbt, was zuweilen geschieht, wenn das zur Darstellung verwendete Hydantoïn nicht farblos genug war, so ist es zweckmäfsig, die Säure mit etwas Thierkohle zu reinigen, worauf schon die zweite Krystallisation vollständig farblos ist. Man erhält die

Hydantoïnsäure leicht in schönen, grofsen, oft ½ Zoll langen Krystallen.

Herr Prof. Rammelsberg, welcher die Güte hatte die Krystalle zu messen, theilte darüber Folgendes mit :

„Rhombische Prismen *p*, vierflächig zugespitzt durch *o* und *o'*; die Endecken dieser Zuspitzung werden durch *c*, die seitlichen Ecken durch q^2 abgestumpft.

Die Krystalle sind *zwei- und eingliederig*. Bezeichnet man :



$o = a : b : c$
$o' = a' : b : c$
$p = a : b : \infty c$
$q^2 = b : 2c : \infty a$
$c = c : \infty a : \infty b$

so ist :

$a : b : c = 0{,}662 : 1 : 1{,}535$
$o = 81^0 0'$.

	berechnet	beobachtet
$o : o =$		*121°30'
$o' : o' =$		*114°12'
$o : o' =$	76°5'	
$o : o' =$		*140°30'
über *p*		
$p : p =$	113°38'	113 ungefähr
$p : c =$	97°32	96½-98°
$q^2 : q^2 =$	36°30	
$q^2 : q^2 =$	143°30	143°30'
an der Axe *b*		
$q^2 : c =$	108°15'	108°30'
$o : p =$	161° 2	160-162°
$o' : p =$	159°28	159 ungefähr.

Die kleinen Krystalle sind farblos, durchsichtig, meist unsymmetrisch gebildet; die Fläche *c* ist sehr klein, desgleichen q^2. Letztere und die *o* sind glänzend; die *p* etwas matt, horizontal gestreift und bauchig gekrümmt."

Aufserdem besitzen die Krystalle eine sehr schöne Spaltbarkeit parallel der Fläche *c*.

Die im Vacuum getrocknete Säure verlor bei 110° kein Wasser und gab bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer und mit Natronkalk folgende Zahlen:

I. 0,3162 Grm. Substanz gaben 0,3521 Grm. Kohlensäure und 0,1502 Grm. Wasser, entsprechend 30,37 pC. C und 5,27 pC. H.

II. 0,4618 Grm. Substanz gaben 0,5161 Grm. Kohlensäure und 0,2147 Grm. Wasser, entsprechend 30,48 pC. C und 5,17 pC. H.

III. 0,2900 Grm. Substanz gaben 1,0885 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 23,51 pC. N.

Die Formel $N_2C_3H_6O_3$ verlangt:

	verlangt		gefunden		
			I.	II.	III.
N_2	28	23,73	—	—	23,51
C_3	36	30,50	30,37	30,48	—
H_6	6	5,09	5,27	5,17	—
O_3	48	40,68	—	—	—
		100,00.			

Die Salze der Hydantoïnsäure sind alle bis auf das Silbersalz in Wasser leicht löslich und krystallisiren nur zum Theil, die nicht krystallisirenden trocknen zu einer festen gummiartigen Masse ein.

Im Folgenden sollen einige Salze beschrieben werden.

Hydantoïnsaures Kalium, $N_2C_3H_5KO_3$. — Das Salz wurde durch genaue Neutralisation einer Hydantoïnsäurelösung mit kohlensaurem Kalium erhalten, eingedampft und dann über Schwefelsäure zur Krystallisation gestellt. Die so erhaltenen Krystalle waren nicht schön ausgebildet und liefsen die Form nicht besonders gut erkennen. Läfst man dagegen einen Tropfen der Salzlösung unter dem Mikroscop krystallisiren, so erkennt man leicht sechsseitige Säulen und Rhomboëder. Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz

verlor beim Trocknen bei 110° 0,39 pC. Wasser und ergab bei der Analyse folgende Zahlen :

I. 0,2644 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer 0,2298 Grm. Kohlensäure und 0,0823 Grm. Wasser, entsprechend 23,33 pC. C und 3,46 pC. H.

II. 0,2957 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer 0,2467 Grm. Kohlensäure und 0,0928 Grm. Wasser, entsprechend 22,71 pC. C und 3,49 pC. H.

III. 0,3071 Grm. Substanz gaben 0,1706 Grm. schwefelsaures Kalium, entsprechend 24,94 pC. K.

Die Formel $N_2C_3H_5KO_3$ verlangt :

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
N_2	28	17,94	—	—	—
C_3	36	23,06	23,33	22,71	—
H_5	5	3,20	3,46	3,49	—
K	39,1	25,05	—	—	24,94
O_3	48	30,75	—	—	—
		100,00.			

Hydantoïnsaures Natrium, $N_2C_3H_5NaO_3 + 2$ aq. — Das Natriumsalz wurde auf ähnliche Weise, wie das Kaliumsalz erhalten. Es krystallisirte aus der concentrirten Lösung beim Stehen über Schwefelsäure in weifsen, seideglänzenden, überaus leicht löslichen Nadeln, die beim Erwärmen im Probirrohre bei 130° kein Wasser verloren. Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen :

I. 0,2350 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer 0,1988 Grm. Kohlensäure und 0,0929 Grm. Wasser, entsprechend 23,07 pC. C und 4,39 pC. H.

II. 0,2426 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer 0,2051 Grm. Kohlensäure und 0,0955 Grm. Wasser, entsprechend 23,06 pC. C und 4,38 pC. H.

III. 0,2688 Grm. Substanz gaben 0,1186 Grm. schwefelsaures Natrium, entsprechend 14,29 pC. Na.

Die Formel $N_2C_3H_5NaO_3 + 2$ aq. verlangt :

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
N_2	28	17,72	—	—	—
C_3	36	22,79	23,07	23,06	—
H_7	7	4,43	4,39	4,38	—
Na	23	14,55	—	—	14,29
O_4	64	40,51	—	—	—
		100,00.			

Hydantoïnsaures Ammonium, $N_2C_3H_5(NH_4)O_3 + 2$ aq. — Das Salz wurde durch Uebersättigen einer Hydantoïnsäurelösung mit Ammoniak erhalten. Beim Stehen über Schwefelsäure krystallisirte es in grofsen, nur an dem einen Ende ausgebildeten, augitartigen Krystallen, welche jedoch bei weiterem Stehen an der Oberfläche undurchsichtig wurden und alsdann ein weifses porcellanartiges Aussehen annahmen, da sie, wie aus der sauren Reaction hervorging, Ammoniak verloren hatten. Das zur Analyse verwendete Salz wurde durch Krystallisiren der concentrirten Lösung an der Luft erhalten. Die entstandenen Krystalle wurden durch Pressen zwischen Filtrirpapier getrocknet und einen halben Tag über Schwefelsäure getrocknet.

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen :

I. 0,2606 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer 0,2233 Grm. Kohlensäure und 0,1696 Grm. Wasser, entsprechend 23,37 pC. C und 7,23 pC. H.

II. 0,2110 Grm. Substanz gaben beim Glühen mit Natronkalk 0,9159 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 27,19 pC. N.

Die Formel $N_2C_3H_5(NH_4)O_3 + 2$ aq. verlangt :

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
N_3	42	27,45	—	27,19
C_3	36	23,53	23,37	—
H_{11}	11	7,19	7,23	—
O_4	64	41,83	—	—
		100,00.		

Das von Rheineck beschriebene Ammoniaksalz (diese Annalen CXXXIV, 225) konnte nicht erhalten werden; so ergab eine Verbrennung des über Schwefelsäure getrockneten Salzes, das schon deutliche Spuren von Zersetzung zeigte und, wie aus der sauren Reaction hervorging, einen Ammoniakverlust erlitten hatte, einen Kohlenstoffgehalt von 24,43 pC. und einen Wasserstoffgehalt von 7,39 pC., während das wasserfreie Salz 26,66 pC. C und 6,66 pC. H verlangt.

Hydantoïnsaures Anilin wurde durch Erwärmen einer wässerigen Hydantoïnsäurelösung mit Anilin erhalten. Die Lösung läfst sich durch Abdampfen concentriren und krystallisirt über Schwefelsäure in nadelförmigen Krystallen, die beim Krystallisiren unter dem Mikroscop dem Kaliumsalz ähnliche rhomboëdrische Krystalle zeigen. Das Anilinsalz ist noch viel unbeständiger als das Ammoniumsalz, da es schon beim Stehen an der Luft sehr leicht Anilin verliert, so dafs keine Analyse möglich war. Beim Stehen der concentrirten Lösung an der Luft bekommt man leicht schön ausgebildete, oft ziemlich grofse gelbliche Rhomboëder; doch auch diese waren zur Analyse nicht geeignet.

Hydantoïnsaures Magnesium wurde durch Lösen von Magnesia usta in Hydantoïnsäure erhalten; es ist äufserst leicht löslich, wird durch Alkohol aus der wässerigen Lösung wie das Baryumsalz gefällt und zeigt wie dieses keine Spur von Krystallisation, indem es immer zu einer gummiartigen, durchsichtigen Masse eintrocknet.

Hydantoïnsaures Baryum, welches schon oben bei der Darstellung der Hydantoïnsäure beschrieben wurde, konnte auch nicht bei der Darstellung aus reiner Säure krystallisirt erhalten werden, obgleich das durch Alkohol ausgefällte Salz beim Rühren mit dem Glasstabe deutlich die krystallinische Beschaffenheit des Syrups erkennen liefs.

Hydantoïnsaures Silber ist das schwerlöslichste der Hydantoïnsäuresalze; es krystallisirt in ganz kleinen, keine deutliche Form erkennen lassenden Blättchen, die sich am Licht sehr leicht schwärzen. Es wurde durch Lösen von kohlensaurem Silber in Hydantoïnsäure und durch Wechselzersetzung des hydantoïnsauren Natriums mit salpetersaurem Silber erhalten. Aus concentrirtem salpetersaurem Silber und Hydantoïnsäure konnte es durch Fällen mit Alkohol nicht erhalten werden.

Hydantoïnsaures Blei, $N_2C_3H_5PbO_3 + aq$. — Es wurde durch Kochen einer Hydantoïnsäurelösung mit überschüssigem kohlensaurem Blei erhalten; die abfiltrirte Lösung wurde zur Krystallisation über Schwefelsäure gestellt, wodurch weifse, seideglänzende, zu Warzen vereinigte Nädelchen entstanden, die unter dem Mikroscop ganz deutlich Krystalle erkennen liefsen. In 90procentigem Alkohol ist das Bleisalz unlöslich, in kaltem Wasser leicht löslich.

Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verlor bei 120° noch Wasser, und zwar ergaben sich folgende Zahlen :

I. 1,8712 Grm. Substanz verloren bei 120° im Trockenrohr 0,0710 Grm. Wasser = 3,79 pC.

Die Formel $N_2C_3H_5PbO_3 + aq$. verlangt :

	berechnet	gefunden
1 aq.	3,91	3,79.

Die so getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen :

I. 0,3193 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer 0,2022 Grm. Kohlensäure und 0,0775 Grm. Wasser, entsprechend 17,27 pC. C und 2,69 pC. H.

II. 0,3016 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer 0,1902 Grm. Kohlensäure und 0,0721 Grm. Wasser, entsprechend 17,20 pC. C und 2,66 pC. H.

III. 0,3538 Grm. Substanz gaben 0,2380 Grm. schwefelsaures Blei, entsprechend 45,96 pC. Pb.

Die Formel $N_2C_3H_5PbO_3$ verlangt :

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
N_2	28	12,70	—	—	—
C_3	36	16,33	17,27	17,20	—
H_5	5	2,27	2,69	2,66	—
Pb	103,5	46,94	—	—	45,96
O_3	48	21,77	—	—	—
		100,00.			

Das Bleisalz zeigte, obgleich es durch Kochen mit überschüssigem Blei erhalten war, wie oben bemerkt worden, eine saure Reaction, wodurch der zu hoch gefundene Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, sowie der zu niedrig gefundene Bleigehalt erklärt wird.

Hydantoïnsaures Kupfer ist ein zu einer gummiartigen Masse erstarrender, hellgrüner Syrup. Das Salz wurde durch Lösen von kohlensaurem Kupfer in Hydantoïnsäure erhalten.

Hydantoïnsaures Mangan(oxydul) ist ein zu einer gummiartigen, farblosen Masse eintrocknender Syrup, der aus kohlensaurem Mangan und Hydantoïnsäurelösung beim Kochen erhalten wurde und auf dem Platinblech verbrannt sehr viel Rückstand hinterliefs.

Aus der vorstehenden Beschreibung der Hydantoïnsäure, sowie einiger ihrer Salze, geht hervor, dafs die von Rheineck in diesen Annalen CXXXIV, 219 beschriebene Glycolursäure, zu deren Kenntnifs ich gelangte, als ich die vorstehende

Arbeit beinahe beendet hatte, identisch mit der in der oben citirten Abhandlung über die Harnsäuregruppe zuerst beschriebenen Hydantoïnsäure ist.

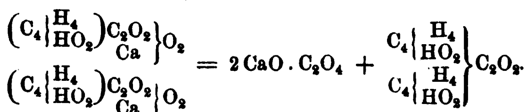
Schliefslich sage ich meinem hochverehrten Lehrer Herrn Dr. Ad. Baeyer für die gütige Unterstützung bei dieser Arbeit meinen ergebensten Dank.

Berlin, im Juli 1865.

Ueber die Destillationsproducte des milchsauren Kalks;

von *A. Claus.*

Von der Voraussetzung ausgehend, dafs die Milchsäure das Radical „*Oxyäthyl*“ ($C_4H_5O_2$) enthalte, hoffte ich ganz analog, wie aus essigsaurem Kalk gewöhnliches Aceton entsteht, aus dem milchsauren Kalk ein „*Dioxyäthyl-Aceton*“ zu erhalten, nach der Gleichung :



Freilich war es mir wohl klar, dafs ein nach dieser Formel zusammengesetzter Körper sehr leicht zersetzbar sein müsse; doch hoffte ich bei Anwendung grofser Vorsicht, namentlich durch recht rasches Destilliren möglichst kleiner Mengen milchsauren Kalks, zum Ziele zu gelangen. Bis jetzt ist es mir indefs noch nicht gelungen, sondern ich habe stets, wahrscheinlich in Folge tiefergehender Zersetzung, andere Producte erhalten, die weiter unten beschrieben werden sollen. Vielleicht dafs Versuche, die ich für die

nächste Zeit vorhabe, in ähnlicher Weise angestellt, wie Schmitt und Nasse *) aus dem Tyrosin das Oxyäthylphenylamin darstellten, das gewünschte Resultat liefern.

Bis jetzt sind meines Wissens die Producte, die bei der trockenen Destillation aus dem milchsauren Kalk entstehen, nur einmal von Favre **) untersucht und beschrieben worden, und zwar sind dieselben nach seiner Angabe aufser Wasser und Kohlensäure, Metaceton und noch ein anderes, erst bei höherer Temperatur siedendes Oel. Mit dieser Angabe, stimmten jedoch die Resultate, die ich bei meinen Versuchen im Kleinen erhielt, nicht ganz überein, so dafs ich dieselben im gröfseren Mafsstabe wiederholte. Zu dem Ende wurden etwa 2 Pfund vollkommen getrockneten und gepulverten milchsauren Kalkes in einer geräumigen Retorte im Sandbad der Destillation unterworfen. Unter starkem Schäumen ging zunächst Wasser und bei erhöhter Temperatur ein dunkelbraunes, widrig brenzlich riechendes Oel über, das leichter als Wasser auf diesem schwamm; zugleich entwickelten sich fortwährend Gase, die ganz den gleichen Geruch besafsen, nicht condensirt werden konnten und beim Entzünden mit stark rufsender Flamme verbrannten. Ich habe diese letzteren bisher noch nicht weiter untersuchen können. — Die beiden erhaltenen Flüssigkeitsschichten wurden von einander getrennt und das Oel so lange mit Wasser gewaschen, bis dieses keine saure Reaction mehr erkennen liefs.

I. Die wässerige Lösung zeigte ziemlich stark saure Reaction und besafs einen stechenden, an Acrylsäure erinnernden Geruch, gemischt mit dem brenzlichen Geruche des Oeles. Zur Reinigung wurde zunächst die Säure mit Soda neutralisirt, das erhaltene Natronsalz im Wasserbade

*) Diese Annalen CXXXIII, 211.

**) Ann. chim. phys. XI, 71.

zur Trockne verdampft und dann mit einem Ueberschufs von Schwefelsäure unter mehrmaligem Nachgiefsen von Wasser destillirt. So erhielt ich eine fast ganz farblose wässerige Lösung, die nun den characteristischen Geruch der Acrylsäure deutlich erkennen liefs. Sie wurde zur Darstellung der Salze verwandt; allein dabei zeigte es sich, dafs sie noch nicht vollkommen rein war, da beim Kochen mit kohlensauren Salzen sofort eine gelbe Färbung eintrat. Die erhaltenen Salze wurden daher nochmals eingedampft und von Neuem mit Schwefelsäure destillirt; dennoch kehrte beim Neutralisiren die gelbe Färbung wieder.

Das Barytsalz, das ich, um jede Spur etwa mitgerissener Schwefelsäure zu entfernen, darstellte, trocknet unter dem Exsiccator zu einem gelblich gefärbten, durchsichtigen Gummi ein; beim Eindampfen der Lösung im Wasserbade dagegen tritt Zerlegung ein: es scheiden sich unter Ausgabe des sauren, stechenden Acrylsäuregeruches Flocken von in Wasser unlöslichem basischem Salz ab, ganz so, wie ich es früher *) von den acrylsauren Salzen beschrieben habe. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt die wässerige Lösung einen dicken weifsen Niederschlag, der sich am Licht sehr schnell schwärzt. Beim Aufkochen mit Wasser wird er unter theilweiser Reduction gelöst, und beim Erkalten scheiden sich aus der vor dem Einflufs des Lichtes bewahrten Lösung deutliche Krystallnadeln ab; bei anhaltendem Kochen tritt vollständige Reduction ein, oft unter Bildung sehr schöner Silberspiegel an den Wänden des Gefäfses. — Durch Fällen des Barytsalzes mit Schwefelsäure und Neutralisiren des Filtrats mit kohlensaurem Bleioxyd habe ich auch das Bleisalz dargestellt, aber die characteristischen Formen des acrylsauren Blei's nicht erhalten können;

*) Diese Annalen, Supplementbd. II, 125.

indefs läfst die folgende Barytbestimmung wohl kaum einen Zweifel, dafs die Säure Acrylsäure ist :

0,345 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten gummiartigen Barytsalzes liefsen beim Glühen mit Schwefelsäure 0,29 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,1903 Grm. oder 55,1 pC. Baryt. (Die Formel $BaO . C_6H_3O_3$ verlangt 54,8 pC. Baryt.)

II. *Das Oel* der fractionirten Destillation unterworfen beginnt etwa bei 75° C. zu sieden und destillirt bei gleichmäfsig bis 210° steigendem Thermometer über, ohne dafs der Siedepunkt auch nur kurze Zeit constant bliebe. Bei fortgesetztem Erhitzen giebt der Rückstand, wie es scheint unter Zersetzung, braune Dämpfe aus, und gesteht beim Erkalten zu einem dicken, kaum beweglichen, harzartigen Syrup. In Aether ist dieser sehr leicht, in Alkohol schwieriger löslich, und beim Behandeln mit Kalilauge wird ein Theil gelöst, während die gröfsere Menge als fast festes Harz ungelöst bleibt. Aus dieser alkalischen Lösung läfst sich durch Säuren wieder ein Oel ausscheiden, das ganz die Eigenschaften der Carbolsäure zeigt, namentlich den Geruch besitzt und auch die Reaction auf mit Salzsäure getränktes Fichtenholz giebt. Zwar bekam ich beim Schütteln des von 75 bis 210° überdestillirten Productes mit Kalilauge noch mehr von dieser Säure, aber die Menge genügte doch nicht, um vollständig reine Substanz herzustellen; übrigens ergab eine vorläufige, mit noch braun gefärbter Substanz angestellte Analyse ein annähernd stimmendes Resultat :

0,273 Grm. gaben 0,773 Grm. Kohlensäure und 0,152 Wasser, entsprechend 0,2108 Grm. oder 77,2 pC. Kohlenstoff und 0,017 Grm. oder 6,22 pC. Wasserstoff. (Die Carbolsäure verlangt 76,6 pC. Kohlenstoff und 6,38 pC. Wasserstoff.)

Das zwischen 75 und 210° C. übergegangene Oel besitzt noch saure Reaction; es wurde daher, nachdem ein Vorversuch ergeben hatte, dafs es von Kali nicht angegriffen wird, mit concentrirter Kalilauge öfter geschüttelt, wobei,

wie schon erwähnt, Carbolsäure ausgezogen wird. Mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet begann es wieder bei 75° C. zu sieden; bis 120° destillirte nur wenig über; einen constanten Siedepunkt bei 84° aber, wie ihn Favre angiebt, konnte ich nicht beobachten. Die über 120° übergehenden Producte wurden von je 15 zu 15° gesondert aufgefangen; je höher der Siedepunkt stieg, um so gelber war das Oel gefärbt, und auch öfters wiederholte Rectificationen konnten es nicht von dieser Färbung befreien, die beim Aufbewahren, selbst in geschlossenen Gefäfsen, mehr und mehr zunahm.

Die niederer siedenden Theile besitzen einen feinen, ätherartigen Geruch, der mit steigendem Siedepunkt nach und nach verschwindet; alle haben einen brennenden Geschmack und verbrennen mit rufsender Flamme. Die einzelnen Portionen habe ich analysirt und, soweit es die Menge der Substanz erlaubte, von ihnen Bestimmungen der specifischen Gewichte gemacht.

I. 75 bis 120° C.: fast vollständig farblos; spec. Gew. = 0,863. 0,26 Grm. gaben 0,687 Grm. Kohlensäure und 0,227 Wasser, entsprechend 0,1874 Kohlenstoff und 0,0252 Wasserstoff; also 72,1 pC. Kohlenstoff und 9,7 pC. Wasserstoff.

II. 120 bis 130° C. : 0,1787 Grm. gaben 0,4884 Kohlensäure und 0,1657 Wasser, entsprechend 0,1332 Kohlenstoff und 0,0186 Wasserstoff; also 74,5 pC. Kohlenstoff und 10,3 pC. Wasserstoff.

III. 130 bis 145° C. : spec. Gew. = 0,871; etwas gelb gefärbt. 0,4236 Grm. gaben 1,1873 Kohlensäure und 0,408 Wasser, entsprechend 0,3238 Kohlenstoff und 0,045 Wasserstoff; also 76,4 pC. Kohlenstoff und 10,6 pC. Wasserstoff.

IV. 150 bis 170° C. : spec. Gew. = 0,874; gelb gefärbt. 0,3204 Grm. gaben 0,9312 Kohlensäure und 0,316 Wasser, entsprechend 0,254 Kohlenstoff und 0,035 Wasserstoff; also 79,3 pC. Kohlenstoff und 10,9 pC. Wasserstoff.

V. 190 bis 205° C. : spec. Gew. = 0,882; gelb gefärbt. 0,3734 Grm. gaben 1,0964 Kohlensäure und 0,3797 Wasser, ent-

sprechend 0,299 Kohlenstoff und 0,0422 Wasserstoff; also 80,07 pC. Kohlenstoff und 11,3 pC. Wasserstoff.

So sehr diese Resultate auf den ersten Blick unter einander zu differiren scheinen, so läfst sich doch leicht erkennen, dafs in ihnen allen das Verhältnifs vom Kohlenstoff zum Wasserstoff das nämliche ist, und dafs mit steigendem Siedepunkt der Sauerstoffgehalt abnimmt. Es lag mir daher die Vermuthung nahe, es möchte das eigentliche Product ein Kohlenwasserstoff sein, dessen verschiedene Oxydationsstadien sich aus den Analysen ableiten. Den angeführten Zahlen nach ergiebt sich direct das Verhältnifs des Kohlenstoffs zum Wasserstoff als 12 zu 10, also ein Kohlenwasserstoff mit der einfachsten Formel C_6H_5; doch möchte ich diese Zusammensetzung noch mit einigem Vorbehalte anführen: es liefse sich nämlich auch ein Kohlenwasserstoff von der einfachsten Formel C_4H_3 ableiten, der mit dem ersteren auf 12 Atome Kohlenstoff um 1 Atom Wasserstoff differiren würde, eine Differenz, die sich mit voller Sicherheit nur schwierig durch Analysen nachweisen liefse. Diese letztere Zusammensetzung würde sich sogar mit der Eingangs ausgesprochenen Annahme eines Oxyäthylacetons sehr gut in Einklang bringen lassen, indem bei der Zersetzung desselben Kohlenoxydgas entstünde und zugleich das Oxyäthyl sich weiter zerlegte in 2 Atome Wasser und Acetyl (C_4H_3), von dem nun mehrere Atome sich zu einem Molecül des polymeren flüssigen Kohlenwasserstoffs vereinigten. — Nun zeigte sich, dafs die niederer siedenden, also die sauerstoffreicheren Producte, von concentrirter Schwefelsäure bei weitem leichter und rascher unter braunrother Färbung angegriffen werden, als die von höherem Siedepunkt; ich vermuthete daher, auf gleiche Weise, wie Völckel*) bei seiner Untersuchung über die Oele, die sich bei der trockenen Destillation des

*) Pogg. Ann. LXXXII, 496.

Holzes bilden, den Kohlenwasserstoff C_3H_2 erhielt, zum Ziele gelangen und das sauerstofffreie Oel wenigstens annähernd rein erhalten zu können. Zu dem Ende versetzte ich die ganze Menge Oel, die mir noch übrig geblieben war, mit etwa dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure, indem ich letztere unter fortwährendem Abkühlen tropfenweise zufliefsen liefs. Nach öfterem Umschütteln wurden die Flüssigkeiten getrennt, und das grünlich gefärbte, dickflüssige Oel, da es durch Waschen mit Wasser nicht klar gebracht werden konnte, mit Kalilauge geschüttelt. Es stellte nun, nachdem es von der Kalilauge abgehoben, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet war, eine schwach röthliche, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem pfeffermünzähnlichem Geruch dar. Bei der Destillation liefs sich fast die ganze Menge zwischen 150° und 175° C. überziehen, und nur wenig eines dickflüssigen, stark brenzlich, zugleich nach Pfeffermünz riechenden Harzes blieb zurück. Nach einmaliger Rectification war das Oel geruchlos und fast vollkommen farblos und besafs ein specifisches Gewicht = 0,875; beim Aufbewahren färbte es sich ebenfalls schnell gelb. Die Analyse ergab nun folgende Resultate :

0,485 Grm. lieferten 1,396 Kohlensäure und 0,458 Wasser, entsprechend 0,381 Kohlenstoff und 0,051 Wasserstoff; also 78,5 pC. Kohlenstoff und 10,5 pC. Wasserstoff.

0,2685 Grm. gaben 0,7712 Kohlensäure und 0,2632 Wasser, entsprechend 0,2103 Kohlenstoff und 0,0292 Wasserstoff; also 78,3 pC. Kohlenstoff und 10,8 pC. Wasserstoff.

Demnach hatte auch diese Behandlung, wahrscheinlich weil in Folge der vielen Operationen, denen das Oel unterworfen war, die Oxydation zu weit vorgeschritten war, nicht zu einem reinen Kohlenwasserstoff geführt; doch glaube ich, dafs dieses bei Wiederholung der beschriebenen Versuche gelingen wird, wenn gleich von vorne herein das zuerst erhaltene Product der letzteren Reaction mit Schwefelsäure

unterworfen wird. Uebrigens bildet sich hierbei eine gepaarte Schwefelsäure, deren Barytverbindung ich, bis jetzt natürlich nur in kleiner Menge, als gut krystallisirtes Salz erhalten habe, deren nähere Untersuchung vielleicht auch zur weiteren Aufklärung der Natur und Zusammensetzung des Oeles führen könnte.

Somit wären also die Producte der trockenen Destillation des milchsauren Kalkes : Wasser, Acrylsäure, das beschriebene Oel, Carbolsäure, ein Harz (vielleicht dasselbe, das bei der trockenen Destillation des Holzes entsteht) und endlich ein gasförmiges Product, das aber, wie ich vermuthe, vielleicht nur ein Gemisch von Kohlenoxyd, Kohlensäure und mitgerissenen Dämpfen des flüssigen Kohlenwasserstoffs ist. Metaceton findet sich unter ihnen nicht, und die davon abweichende Angabe Favre's erkläre ich mir einfach dadurch, dafs der von ihm der Destillation unterworfene milchsaure Kalk durch gröfsere oder kleinere Mengen von Mannit verunreinigt war, wie ich denn auch das Auftreten von Spuren Acroleïn's, das ich bei jeder Destillation beobachtete, einer Verunreinigung meines Kalksalzes durch etwas Fett zuschreibe.

Ob die im Vorhergehenden aufgezählten Körper als Producte einer secundären Zersetzung aufzufassen sind, und ob es mir gelingt, wirklich Oxyäthylaceton zu erhalten, darüber hoffe ich in Kurzem Näheres mittheilen zu können. Jedenfalls würde letzteres für die Kolbe'sche Auffassung der Constitution der Milchsäure einen directen Beweis mehr liefern.

Freiburg i. Br. im August 1865.

Ueber die Constitution der Unterniobsäure und der Tantalsäure, und über das Zusammenvorkommen derselben im Mineralreich;

von *C. Marignac* *).

Ich habe vor einigen Monaten mitgetheilt, dafs das Unterniobfluorid, indem es sich mit verschiedenen Metallfluorüren vereinigt, eine Gruppe von Verbindungen bildet, die nach ihrem Wassergehalt und ihrer Krystallform genau den beiden Gruppen von Titanfluorid-Doppelsalzen und Wolframoxyfluorid-Verbindungen entsprechen, deren eine das Titanfluorid $TiFl_4$ und die andere das Wolframoxyfluorid WO_2Fl_2 enthält. Und da der Analyse zufolge das Unterniobfluorid 3 At. Fluor enthält, so schlofs ich, dafs es nothwendig ein Oxyfluorid $NbOFl_3$ sein und der Unterniobsäure die Formel Nb_2O_5 zukommen müsse.

Nach verschiedenen unfruchtbaren Versuchen fand ich den experimentalen Beweis für die Richtigkeit dieser Hypothese in einer sehr einfachen Reaction. Das Kalisalz, welchem ich die Formel $NbOFl_3, 2KFl$ zuschreibe, wandelt sich nämlich bei Anwesenheit eines Ueberschusses von Fluorwasserstoffsäure zu einem wahren Doppelfluorid $NbFl_5, 2KFl$ um, welches wiederum durch Wasser zu einer Unterniobоxyfluorid-Verbindung und Fluorwasserstoffsäure zersetzt wird. Da dieses Salz mit Bleioxyd geschmolzen werden kann, ohne einen Gewichtsverlust zu erleiden, so läfst sich nicht annehmen, dafs es Fluorwasserstoffsäure enthalte, und seine Zusammensetzung kann über die Constitution des Unterniobfluorids und somit auch über die der entsprechenden Säure keine Ungewifsheit lassen.

*) Compt. rend. LX, 1355.

Es wird also unbedingt nothwendig, dafs man der s. g. Unterniobsäure eine andere Benennung beilege. Wollte man sie Oxyniobsäure nennen, an was ich zuerst gedacht hatte, so liefse sich dem Fluor-Doppelsalz, dessen ich so eben erwähnte, keine genau zutreffende Benennung geben. So glaube ich denn, wenn es auch mifslich ist, die Bedeutung einer noch gebräuchlichen Benennung zu ändern, dafs es am besten sein wird, einfach dieser Säure die Bezeichnung *Niobsäure* wieder zukommen zu lassen, welche ihr H. Rose ursprünglich gegeben hatte. Die von mir untersuchten Fluor-Doppelsalze werden dann zu Nioboxyfluorid- und Niobfluorid-Verbindungen. Was Rose's Niobsäure betrifft, welche er zuerst als *Pelopsäure* bezeichnet hatte, so könnte man sie — falls ihre Existenz und die von Rose ihr zugeschriebene Zusammensetzung sich bestätigen *) — als *niobige Säure* benennen. Diese beiden Säuren würden dann unter einander dieselben Beziehungen der Zusammensetzung bieten, wie die Antimonsäure und die antimonige Säure.

Ich habe jetzt noch Einiges bezüglich des Zusammenvorkommens der Niobsäure und der Tantalsäure mitzutheilen.

Der Niobit oder Columbit von Grönland (spec. Gew. 5,36), auf welchen sich meine ersten Untersuchungen bezogen haben, schien mir nur Niobsäure zu enthalten. Als ich später einen Columbit von Haddam (spec. Gew. 5,85) in Untersuchung nahm, fand ich, dafs derselbe mindestens 10 pC. Tantalsäure enthält. Ich verdanke der Gefälligkeit des Herrn von Kobell die Möglichkeit, eine genügende Menge Columbit von Bodenmais (spec. Gew. 6,06) zur Bestimmung der Natur der darin enthaltenen Metallsäuren untersuchen zu können. Ich habe darin mindestens 35,4 pC. Tantalsäure und etwa 45,6 pC. Niobsäure gefunden. Herr Hermann hatte bereits früher einen Columbit von diesem

*) Vgl. die Anmerkung zu S. 250 dieses Bandes der Annalen. *D. R.*

Fundort untersucht und darin 25 pC. Tantalsäure gefunden. Uebrigens zeigte die aus diesem Mineral dargestellte Niobsäure keine Reaction, welche sie von der der grönländischen Niobite unterschiede.

Die Ersetzung eines so grofsen Theils der Niobsäure durch Tantalsäure, ohne dafs die Krystallform sich ändert, ist weder mit der von Berzelius der Tantalsäure zugeschriebenen Formel Ta_2O_3, noch mit der von Rose dieser Säure später beigelegten Formel TaO_2 verträglich. Es wird im Gegentheil dadurch für die Tantalsäure die Formel Ta_2O_5 wahrscheinlich, und folgende Thatsache läfst mir kaum einen Zweifel darüber, dafs man die letztere Formel wirklich annehmen mufs.

Ich habe, durch Bearbeitung der Columbite von Haddam und von Bodenmais, eine ziemlich grofse Menge von Tantalfluorid-Fluorkalium erhalten, und dieses Doppelsalz mit der gröfsten Sorgfalt gereinigt und analysirt. Die Resultate meiner Analysen, welche sich übrigens den durch Berzelius und durch Rose erhaltenen sehr nähern, zeigen, dafs das Verhältnifs der Fluorgehalte im Fluorkalium und im Tantalfluorid wie 2 zu 5 ist. Ich habe aufserdem festgestellt, dafs dieses Fluor-Doppelsalz genau dieselbe Krystallform besitzt, wie das Niobfluorid-Doppelsalz $NbFl_5$, 2KFl. Es scheint mir somit zweifellos zu sein, dafs seine Zusammensetzung durch die Formel $TaFl_5$, 2KFl auszudrücken ist, was weiter nöthig macht, der Tantalsäure die Formel Ta_2O_5 beizulegen. Es würde hiernach, wenn man H. Rose's Analysen des Tantalchlorids zu Grunde legt, dem Tantal das Atomgewicht 172 und der Tantalsäure das Aequivalentgewicht 424 zukommen.

Die verschiedenen Analysen der Columbite und der Tantalsäure stimmen sehr gut mit diesen Formeln. Es gäbe zwei Grenzglieder :

Tantalit	Ta_2O_5, FeO	Ta_2O_5	424	85,5
		FeO	72	14,5
			496	100,0 ;
Niobit	Nb_2O_5, FeO	Nb_2O_5	268	78,8
		FeO	72	21,2
			340	100,0.

Die Tantalite von Kimito, deren spec. Gew. ungefähr 7,5 ist, ergeben eine genau der ersteren Formel entsprechende Zusammensetzung. Der Niobit von Grönland, dessen spec. Gew. 5,36 ist, giebt ein Beispiel für den zweiten Typus ab. Zwischen diese Grenzglieder stellen sich die verschiedenen Columbit-Varietäten. Uebrigens bin ich jetzt mit der Analyse der Columbite von verschiedenen Fundorten beschäftigt, um zu sehen, ob die Unterschiede im spec. Gewicht, welche sie zeigen, nicht immer in einfachen Beziehungen stehen zu den relativen Mengen Niobsäure und Tantalsäure, die darin enthalten sind.

Ich habe noch auf etwas aufmerksam zu machen, was diese Beziehungen wohl verwickelter sein lassen könnte: dafs nämlich die Niobsäure in den Columbiten von Haddam und von Bodenmais bestimmt, und in denen von Grönland vielleicht von einer sehr kleinen Menge einer anderen Metallsäure begleitet ist, die mir von allen den mir bekannten verschieden zu sein scheint. Aus ihr läfst sich ein Kalium-Fluor-Doppelsalz darstellen, welches mit dem Nioboxyfluorid-Doppelsalz isomorph zu sein scheint, aber erheblich weniger löslich ist. Ich habe bisher davon nur eine so kleine Menge erhalten können, dafs ich noch nicht eine bestimmte Ansicht über die chemische Natur dieses Körpers aussprechen kann. Aber ich glaube, dafs der Gehalt an ihm dafür zu gering ist, als dafs er in merklicher Weise auf die Eigenschaften und die Zusammensetzung der von mir untersuchten Salze Einflufs haben könnte.

Ueber Unterniob- und Diansäure; von *F. v. Kobell* *).

Herr Prof. Marignac hat die Güte gehabt, mir über seine Untersuchungen der Unterniobsäure des Niobit von Bodenmais (spec. Gew. 6,35), Mittheilung zu machen. Nachdem er sich überzeugt hatte, dafs meine Angaben über das Verhalten dieser Säure gegenüber der von mir Diansäure genannten richtig seien **), hat sich bei weiterer Untersuchung herausgestellt, dafs obige Unterniobsäure Rose's, die bisher als die normale galt, keine einfache Säure sei, sondern 44 pC. Tantalsäure enthalte ***). Trennt man diese von der Säure als Ganzes, so verhält sich der Rest wie die Säure des Samarskit, Euxenit u. s. w., welche ich als eigen-

---

*) Aus den Berichten der Münchener Academie mitgetheilt.

**) — J'ai d'abord répété vos expériences avec votre acide dianique, elles ont donné exactement les resultats que vous avez annoncés, liqueur bleu et dissolution complète. — — Tout mon intéret se portait donc sur la dissolution d'acide hyponiobique que vous m'aviez envoyée. Je l'ai traitée en me conformant à vos indications, et, comme je m'y attendais, j'ai encore obtenu exactement les mêmes resultats que vous. — Ainsi j'ai constaté, ce dont je n'avois aucun doute, que tous les faits que vous avez annoncés sont d'une parfaite exactitude.

***) Die Trennungsmethode gründete sich auf die verschiedene Löslichkeit des Fluohyponiobats von Kali gegenüber dem entsprechenden Fluotantalat — le premier se dissolvant dans 12,5 à 13 p. d'eau, le second dans 150 à 160 p. seulement. — — Cette méthode appliquée aux 60 grm. de columbite de Bodenmais a confirmé entièrement mes premiers essais et demontré que cet échantillon renfermait au moins 35,5 p. 100 d'acide tantalique (ou du moins d'un acide qui me parait offrir jusqu' ici tous les caractères attribués à l'acide tantalique) et environ 45,5 p. 100 d'acide hyponiobiqué, lequel après cette séparation ne diffère plus en rien de celui que fournissent les niobites du Groënland et les columbites d'Amérique (welche der Beschreibung nach Diansäure enthalten; ich konnte nur wenig von dem Grönländischen untersuchen).

thümlich unterschieden. Man mufs also von Rose's Säure nahezu die Hälfte wegnehmen, um an dem Rest das zu erkennen, wofür er das Ganze erklärt hat. Einen ähnlichen Tantalsäuregehalt derselben Unterniobsäure hatte schon Hermann angegeben, aber Rose hat ihm nach seinen und den Versuchen von Oesten widersprochen und noch in seiner letzten Abhandlung über die niobhaltigen Mineralien (Pogg. Annalen Bd. CXVIII. 1863) die betreffende Säure als einfache Unterniobsäure bezeichnet. Ich hatte auf die Autorität des berühmten Chemikers hin dessen Angaben angenommen, und waren sie, wie ich voraussetzte, richtig, so konnte kein Zweifel sein, dafs meine Diansäure eine andere Säure sei, als seine, für die normale anzusehende Unterniobsäure, und dafs sie auch ein verschiedenes Radical haben müsse. Die Versuche des Prof. Marignac bestätigen aber die Resultate Hermann's, und somit ändert sich, vorläufig wenigstens, der Standpunkt der Betrachtung. Die von mir bezeichnete Verschiedenheit der genannten Säuren, als Ganzes genommen, bleibt zwar bestehen, denn eine Säure mit 44 pC. Tantalsäure ist gewifs nicht gleichartig mit einer anderen, welche kein Tantal enthält; das für die Diansäure angenommene Radical fällt aber weg, da Rose die tantalhaltige und tantalfreie Säure für gleich und beide für Unterniobsäure erklärt hat. Dabei findet ein seltsames Umkehren der bisherigen Verhältnisse statt. Es wird nämlich künftig meine Diansäure als die *reine normale* Unterniobsäure zu betrachten sein, welche durch ihre blaue *Lösung mit Salzsäure und Zinn so leicht* von der Tantalsäure zu unterscheiden ist, während die bisherige normale Unterniobsäure Rose's als eine Doppelsäure oder sehr *unreine abnorme* Unterniobsäure zu bezeichnen sein wird, welche durch ihre *Unlöslichkeit mit Salzsäure und Zinn so schwer* von der Tantalsäure zu unterscheiden ist.

Räthselhaft bleibt übrigens immer noch, dafs ein Gemisch von ächter Tantalsäure, wie sie vom Tantalit von Kimito anerkannt ist, und von der Säure des Tyrit und Dianit (zur Diansäure gehörig) sich nicht so verhält, wie die mehrfach erwähnte tantalhaltige Säure des Niobit von Bodenmais. Es wird nämlich aus dergleichen Gemischen mit Salzsäure und Zinn eine blau oder grün filtrirende Flüssigkeit erhalten, während aus der tantalhaltigen Säure des Niobits von Bodenmais auf diese Weise keine gefärbte Flüssigkeit erhalten und überhaupt nur sehr wenig aufgelöst wird (siehe meine betreffenden Versuche im Journal für pract. Chemie LXXXIII, 8). — Prof. Marignac erwähnt, dafs die Fluorverbindungen des Tantals und Niobs mit Kalium vollkommen isomorph seien, und bestätigt damit den Isomorphismus ihrer Säuren, welche er als Ta^2O^5 und Nb^2O^5 betrachtet.

Ueber das Monobromtoluol;

von *E. Glinzer* und *Rud. Fittig.*

Brom wirkt auf reines Toluol schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwickelung und Freiwerden von Bromwasserstoff ein. Die Ueberführung des Kohlenwasserstoffs in die Monobromverbindung gelingt defshalb sehr viel leichter und bei weitem vollständiger als beim Benzol.

Um gröfsere Quantitäten dieser Verbindung zu erhalten, liefsen wir das Brom tropfenweise in reines Toluol fallen, welches sich in einer von aufsen gut gekühlten Retorte befand, die mit einer Wasser enthaltenden Vorlage versehen

war. Es erwies sich als praktisch, einen kleinen Ueberschufs von Toluol anzuwenden, weil dadurch die Bildung von höher siedenden Substitutionsproducten fast ganz vermieden wird. Nachdem alles Brom hinzugesetzt war, wurde gelinde erwärmt und die Flüssigkeit langsam in die Vorlage destillirt, darauf mit Natronlauge geschüttelt, das abgeschiedene Oel gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und destillirt. Die gröfste Menge ging zwischen 175 und 185° über und aus diesem Destillat liefs sich sehr leicht ein sehr constant siedendes Product isoliren.

Das Monobromtoluol ist eine farblose, bei 179° siedende Flüssigkeit. In reinem Zustande ist ihr Geruch nicht unangenehm; die noch nicht vollständig gereinigte Verbindung aber besitzt einen sehr stechenden, die Augen zu Thränen reizenden Geruch. Das spec. Gewicht wurde bei 21°,5 = 1,4092 gefunden. Um die Verbindung auf ihre Reinheit zu prüfen, haben wir sie analysirt.

0,2372 Grm. gaben 0,2612 Grm. Bromsilber = 0,11115 Grm. Br.

	Berechnet		Gefunden
C_7H_7	91	53,22	—
Br	80	46,78	46,85
	171	100,00.	

Es ist auffallend, dafs das Monobromtoluol nahezu denselben Siedepunkt wie das Monochlortoluol (175 bis 176° nach Cannizzaro) besitzt, während doch sonst im Allgemeinen die Bromverbindungen beträchtlich höher sieden, als die analog zusammengesetzten Chlorverbindungen. Wir halten es indefs für möglich, dafs das Chlor- und Bromtoluol nicht analog constituirte Verbindungen sind, d. h. dafs in ihnen nicht dasselbe Wasserstoffatom des Toluols durch Chlor und durch Brom vertreten ist. Das Chlortoluol ist identisch mit dem Chlorbenzyl, es entsteht nach Cannizzaro auch bei der Einwirkung von Salzsäure auf Benzylalkohol. Wir halten

es für sehr wahrscheinlich, dafs bei der Zersetzung des Benzylalkohols mit Bromwasserstoffsäure oder Bromphosphor kein Monobromtoluol, sondern eine damit nur isomerische, höher siedende Verbindung entstehen wird. Für die Annahme einer verschiedenen Constitution spricht auch das verschiedene Verhalten der Brom- und Chlorverbindung bei der Einwirkung derselben Agentien. Directe Versuche haben uns gezeigt, dafs sich z. B. das Chlortoluol zur Darstellung der in der folgenden Abhandlung beschriebenen Kohlenwasserstoffe durchaus nicht eignet, dafs aber bei der Darstellung des Dibenzyls von Cannizzaro nnd Rossi im Gegentheil das Chlortoluol sehr grofse Ausbeute und fast gar keine Nebenproducte liefert, während man aus Bromtoluol nur eine sehr geringe Menge krystallisirten Dibenzyls, daneben aber sehr viel einer flüssigen, sehr hoch siedenden Verbindung erhält. Der Siedepunkt des Bromtoluols liegt übrigens nahezu in der Mitte zwischen dem des Brombenzols (150°) und dem des Bromxylols (210°), und es ist defshalb nicht der niedrige Siedepunkt dieser Verbindung, sondern vielmehr der hohe der Chlorverbindung das Auffallende.

Ueber das Methyl- und Aethyltoluol;

von *Denselben.*

---

1. *Methyltoluol.*

Die Darstellung dieser Verbindung geschah genau in derselben Weise, wie die des Methyl-Phenyls *). Gleiche

---

*) Diese Annalen CXXXI, 305.

Molecule Bromtoluol und Jodmethyl wurden gemischt mit absolut reinem *) Aether verdünnt und darauf etwas mehr als die nöthige Menge Natrium in dünnen Stückchen hinzugefügt. Trotzdem, dafs der Kolben mit dem Gemisch in einem grofsen Gefäfs mit kaltem Wasser stand, erhitzte sich die Flüssigkeit so stark, dafs Sieden eintrat und die gröfste Menge des Aethers und ein Theil des Jodmethyls abdestillirte. Als die Reaction vorüber war, gossen wir das Uebergegangene zurück. Es fand abermals heftige Einwirkung statt, und als wir nach einiger Zeit abdestillirten und das Product untersuchten, zeigte es sich, dafs eine grofse Menge von Toluol regenerirt war, von der die kleine Menge von gebildetem Methyltoluol nur äufserst schwierig getrennt werden konnte. Ein weit besseres Resultat erhielten wir, als wir stärker kühlten und durch beständigen Zusatz von Eis Sorge trugen, dafs während des ganzen Verlaufs der Reaction die Temperatur des Kühlwassers nicht über 0° steigen konnte. Die Zersetzung verlief langsam und regelmäfsig, aber es fand doch in Folge einer secundären Zersetzung eine fortdauernde geringe Gasentwickelung statt und das nach dem Entfernen des Aethers erhaltene Destillat war nicht frei von Toluol, wenn gleich die Menge desselben weit geringer, als die des gebildeten Methyltoluols war. Letzteres wurde durch mehrmals wiederholte fractionirte Destillation rein erhalten.

I. 0,2764 Grm. gaben 0,9183 Grm. Kohlensäure = 0,2504 Grm. Ͼ und 0,2346 Grm. Wasser = 0,0260 Grm. H.

II. 0,1728 Grm. gaben 0,5701 Grm. Kohlensäure = 0,1555 Grm. Ͼ und 0,1475 Grm. Wasser = 0,0163 Grm. H.

---

*) Zum Gelingen dieser Versuche ist es durchaus erforderlich, dafs der Aether vollständig wasser- und alkoholfrei ist und dafs auch die übrigen Materialien sehr sorgfältig entwässert sind.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_8	96	90,56	90,82	89,98
H_{10}	10	9,44	9,49	9,47
	106	100,00.		

Das Methyltoluol ist ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum, welches bei 139 bis 140° siedet und bei 19°,5 das spec. Gewicht 0,8621 besitzt. Es riecht eigenthümlich, nicht benzolartig. Von dem gleich zusammengesetzten Aethyl-Phenyl unterscheidet es sich sofort durch seinen 6 bis 7° höher liegenden Siedepunkt, und noch deutlicher tritt diese Verschiedenheit beim Vergleich der Derivate beider Kohlenwasserstoffe hervor. Dagegen zeigt das Methyltoluol in jeder Hinsicht eine so vollständige Aehnlichkeit mit dem ebenfalls gleich zusammengesetzten Xylol des Steinkohlentheeröls, dafs wir geneigt sind, dasselbe für identisch damit zu halten.

Das Methyltoluol verbindet sich sehr leicht und vollständig mit rauchender Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen zu einer Sulfosäure, deren Barytsalz, auf gewöhnliche Weise dargestellt, in Wasser leicht löslich ist und nach dem Trocknen über Schwefelsäure kein Krystallwasser enthält.

I. 0,2028 Grm. dieses Salzes gaben 0,2798 Grm. Kohlensäure = 0,0763 Grm. C und 0,0766 Grm. Wasser = 0,0085 Grm. H.

II. 0,2317 Grm. gaben 0,1061 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0623 Grm. Ba.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_8	96	37,86	37,72	—
H_9	9	3,57	4,20	—
Ba	68,5	27,02	—	26,92
S	32	12,62	—	—
O_3	48	18,93	—	—
	253,5	100,00.		

Beim raschen Erkalten der heifsen concentrirten Lösung schied sich dieses Salz in kleinen undeutlich krystallinischen Blättchen ab; bei sehr allmäligem Erkalten aber bildeten sich aufserordentlich characteristische, von einander isolirte, vollständig kugelige Aggregate, die aus kleinen, glänzenden, concentrisch gruppirten Schuppen bestanden. Im Aeufseren sowohl wie durch seine leichtere Löslichkeit in Wasser unterscheidet dieses Salz sich sofort von dem in platten seideglänzenden Nadeln krystallisirenden äthyl-phenylschwefelsauren Baryt. Um das Salz mit dem xylolschwefelsauren Baryt vergleichen zu können, krystallisirten wir eine Portion des von Wahlforfs *) aus dem Xylol des Steinkohlentheers dargestellten Barytsalzes um und erhielten bei langsamem Erkalten dieselben eigenthümlichen kugeligen Aggregate, welche auf keine Weise von unserem Salze zu unterscheiden waren.

Aus dem Barytsalz wurde durch genaues Ausfällen mit schwefelsaurem Kali das Kalisalz dargestellt. Dieses ist in Wasser und auch in Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus der concentrirten alkoholischen Lösung in farblosen, seideglänzenden Blättchen.

I. 0,2009 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0778 Grm. schwefelsaures Kali = 0,03496 Grm. K.

II. 0,1312 Grm. gaben 0,0507 Grm. schwefelsaures Kali = 0,0227 Grm. K.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
$C_8H_9SO_3$	185	82,52	—	—
K	39	17,48	17,40	17,37
	224	100,00.		

*) Diese Annalen CXXXIII, 38.

Da die Verschiedenheit des Aethyl-Phenyls und Xylols besonders deutlich bei den Nitroverbindungen hervortritt, stellten wir auch die Nitroverbindungen des Methyltoluols dar. Dasselbe wurde tropfenweise in gut abgekühlte rauchende Salpetersäure geschüttet. Es fand jedesmal eine sehr heftige Einwirkung statt, und als schliefslich eine kleine Menge Lösung in Wasser gegossen wurde, schied sich ein Oel ab, in welchem nach einiger Zeit sich Krystalle bildeten. Wir haben dieses Oel, welches ohne Zweifel die Mononitroverbindung war, nicht weiter untersucht, sondern die Lösung in rauchender Salpetersäure, nachdem aller Kohlenwasserstoff hinzugesetzt war, sofort erwärmt und einige Zeit unter Erneuerung der verdampften Säure in gelindem Sieden gehalten. Als darauf die Flüssigkeit in Wasser gegossen wurde, schied sich eine fast vollständig feste Masse ab. Diese wurde mit Wasser gewaschen und in siedendem Alkohol gelöst. Aus der sehr verdünnten Lösung schieden sich nach längerem Stehen zuerst fast zolllange, haarfeine glänzende Nadeln aus, die nach abermaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 123°,5 zeigten. Die Quantität, in welcher diese Verbindung erhalten wurde, war verhältnifsmäfsig sehr gering, aber sie tritt constant auf, wenigstens erhielten wir sie bei mehrmaliger Darstellung jedesmal in kleiner Menge. Die Analyse ergab für diese Verbindung die Formel des Dinitromethyltoluols $C_8H_8(NO_2)_2$.

0,1874 Grm. gaben 0,3358 Grm. Kohlensäure = 0,0915 Grm. C und 0,0695 Grm. Wasser = 0,0077 Grm. H.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	48,98	48,87
H_8	8	4,08	4,12
N_2	28	14,28	—
O_4	64	32,66	—
	196	100,00.	

Neben dieser Verbindung hatte sich, und zwar in bei Weitem vorwiegender Menge, eine andere, in Alkohol viel leichter lösliche Verbindung von derselben Zusammensetzung gebildet, welche beim langsamem Verdunsten der von den Nadeln getrennten alkoholischen Lösung in prachtvollen, von einander isolirten, farblosen und völlig durchsichtigen Krystallen erhalten wurde. Auf den ersten Blick scheinen diese Krystalle Rhomboëder zu sein, den Combinationen zufolge aber gehören sie dem monoklinen System an.

0,1818 Grm. gaben 0,3226 Grm. Kohlensäure = 0,0879 Grm. Ɵ und 0,0710 Grm. Wasser = 0,0078 Grm. H.

	Berechnet		Gefunden
$Ɵ_8$	96	48,98	48,40
H_8	8	4,08	4,33
N_2	28	14,28	—
$Θ_4$	64	32,66	—
	196	100,00.	

Der Schmelzpunkt dieser Krystalle liegt bei 93⁰. Das von Luhmann dargestellte Dinitroxylol, welches freilich nicht in so grofsen schönen Krystallen erhalten wurde, schmilzt genau bei derselben Temperatur.

In der Mutterlauge von diesen Krystallen war noch eine kleine Menge der flüssigen Mononitroverbindung enthalten.

Rauchende Salpetersäure verwandelt also das Methyltoluol beim Erwärmen in zwei isomere Dinitroverbindungen, deren Schmelzpunkt um 30⁰ von einander verschieden ist und von denen die eine, in vorwiegender Menge entstehende, aller Wahrscheinlichkeit nach identisch mit dem Dinitroxylol ist. Ob sich aus dem Xylol auch die bei 123⁰,5 schmelzende Verbindung bildet, wird die weitere, unter Beilstein's Leitung angestellte Untersuchung des Xylols darthun.

Die Ueberführung des Methyltoluols in die Trinitroverbindung ist aufserordentlich leicht. Man braucht nur den

Kohlenwasserstoff tropfenweise in ein anfangs kalt gehaltenes Gemisch von 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 1 Vol. rauchender Salpetersäure zu schütten, dann einige Zeit gelinde zu erwärmen und die Masse in Wasser zu giefsen, so erhält man einen breiartigen weifsen Niederschlag, der nach dem Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol ziemlich grofse, sternförmig vereinigte, blendend weifse Krystallnadeln bildet. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man die Lösung des Kohlenwasserstoffs in dem nitrirenden Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage stehen läfst.

I. 0,1995 Grm. gaben 0,2922 Grm. Kohlensäure = 0,0797 Grm. Ͼ und 0,0551 Grm. Wasser = 0,0061 Grm. H.

II. 0,2078 Grm. gaben 0,2998 Grm. Kohlensäure = 0,0817 Grm. Ͼ und 0,0588 Grm. Wasser = 0,0065 Grm. H.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
$Ͼ_8$	96	39,83	39,95	39,35
H_7	7	2,90	3,06	3,18
N_3	42	17,43	—	—
$Θ_6$	96	39,84	—	—
	241	100,00.		

Der Schmelzpunkt der Trinitroverbindung wurde bei vielfach wiederholten Bestimmungen genau bei 137° gefunden. Sie ist in Alkohol nicht gerade sehr schwer, wenngleich weniger löslich als die Dinitroverbindung. Frisch umkrystallisirt sind die Krystalle völlig farblos und können im Dunkeln auch so aufbewahrt werden, am Lichte aber färben sie sich nach kurzer Zeit gelb.

Dieselbe Verbindung mit genau demselben Schmelzpunkt erhielten wir sowohl aus der flüssigen Mononitroverbindung, wie auch aus jeder der beiden isomeren Dinitroverbindungen beim Behandeln mit dem Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure.

Vergleichen wir nun die Eigenschaften dieser Verbindung mit denen des Trinitroxylols, so ergiebt sich, wenn wirklich das Trinitroxylol identisch mit dem Trinitropetrol von Bussenius und Eisenstuck *) ist, allerdings eine erhebliche Verschiedenheit, denn unsere Verbindung ist leichter löslich in Alkohol und ihr Schmelzpunkt liegt über 30° niedriger. Bussenius und Eisenstuck aber hatten, wie sie selbst sagen, ein Gemenge zweier Verbindungen unter Händen, welche sie nicht zu trennen vermochten. Sie fanden bei der über 40° herauskrystallisirenden Verbindung, welche bei 169° schmolz, den Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt bedeutend (durchschnittlich 1 pC.) höher, als die Formel des Trinitroxylols verlangt; die unter 20° herauskrystallisirte Verbindung, welche bei der Analyse weit bessere Zahlen lieferte, schmolz freilich auch noch sehr hoch, bei 162°, aber sie erstarrte erst bei 135 bis 140° wieder. Diese Angaben machen es sehr wahrscheinlich, dafs die letztere, in Alkohol leichter lösliche Verbindung identisch mit unserem Trinitromethyltoluol ist, dafs sie aber noch mit einer geringen Menge einer anderen Verbindung verunreinigt war, welche allerdings den Schmelzpunkt erhöhte, aber einmal in dem geschmolzenen Trinitroxylol gelöst, erst wieder mit diesem erstarrte. Wir glauben defshalb, dafs bei einer genauen Untersuchung des absolut reinen Xylols sich auch die Identität des Trinitroxylols mit dem Trinitromethyltoluol herausstellen wird. Dafs unsere Verbindung absolut rein war, kann keinem Zweifel unterliegen, denn wir haben sie sechs- bis achtmal, bald aus dem Kohlenwasserstoff, bald aus den anderen Nitroverbindungen dargestellt, und immer genau denselben Schmelzpunkt beobachtet; wir haben darauf die schön krystallisirte Verbindung noch stundenlang mit

*) Diese Annalen CXIII, 156.

dem nitrirenden Gemisch in gelindem Sieden gehalten, ohne dafs dadurch der Schmelzpunkt im Geringsten verändert wurde.

Eine sehr characteristische Verschiedenheit des Xylols vom Aethyl-Phenyl zeigt sich bei der Behandlung der beiden Kohlenwasserstoffe mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Während das Aethyl-Phenyl zu Benzoësäure oxydirt wird, liefert das Xylol Terephtalsäure. Wir haben das Methyltoluol auf dieselbe Weise behandelt und chromsaures Kali, Schwefelsäure und Wasser genau in demselben Verhältnifs angewandt, wie bei den früheren Versuchen mit Aethyl-Phenyl *). Die Oxydation verlief sehr rasch unter Abscheidung einer weifsen Säure, die nach der Reinigung durch Auflösen in kohlensaurem Natron, Wiederausfällen mit Salzsäure und Waschen mit siedendem Wasser alle Eigenschaften der Terephtalsäure besafs. Sie bildete ein schneeweifses, in Wasser und Alkohol fast vollständig unlösliches Pulver, welches nicht schmolz, sich aber ganz unzersetzt sublimiren liefs.

I. 0,1832 Grm. gaben 0,3916 Grm. Kohlensäure = 0,1068 Grm. Є und 0,0666 Grm. Wasser = 0,0074 Grm. H.

II. 0,21085 Grm. gaben 0,4500 Grm. Kohlensäure = 0,1233 Grm. Є und 0,0790 Grm. Wasser = 0,0087 Grm. H.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
$Є_8$	96	57,83	58,29	58,5
H_6	6	3,62	4,03	4,1
$Θ_4$	64	38,55	—	—
	166	100,00.		

Die geringe Differenz der gefundenen von den berechneten Zahlen erklärt sich durch eine geringe Verunreinigung

---

*) Siehe diese Annalen CXXXIII, 228.

mit einer anderen Säure, wahrscheinlich Toluylsäure, von der bekanntlich die Terephtalsäure nur äufserst schwierig zu trennen ist *).

Auch bei der Oxydation liefert demnach das Methyltoluol dasselbe Product, wie das Xylol.

2. *Aethyltoluol.*

Die Darstellung dieser Verbindung geschah in derselben Weise wie die des Methyltoluols. Die Einwirkung des Natriums auf das mit Aether verdünnte Gemisch von Bromtoluol und Bromäthyl war bei weitem nicht so heftig, wie bei der Anwendung von Jodmethyl, aber trotzdem fanden wir das Abkühlen mit Eis nothwendig, um möglichst wenig Nebenproducte zu erhalten. Ganz lassen sich diese nicht vermeiden; ein Theil des Bromtoluols wird trotz aller Sorgfalt in Toluol zurückverwandelt, von dem sich indefs das Aethyltoluol sehr leicht durch Destillation trennen läfst.

Das Aethyltoluol ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, dem des Methyltoluols ähnlichem Geruch. Es siedet constant bei 159 bis 160° und hat bei 21° das spec. Gewicht 0,8652.

I. 0,1850 Grm. gaben 0,6091 Grm. Kohlensäure = 0,1661 Grm. Є und 0,1662 Grm. Wasser = 0,0184 Grm. H.

II. 0,1761 Grm. gaben 0,5769 Grm. Kohlensäure = 0,1573 Grm. Є und 0,1588 Grm. Wasser = 0,0176 Grm. H.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
$Є_9$	108	90,00	89,80	89,33
H_{12}	12	10,00	9,98	10,01
	120	100,00.		

---

*) Vgl. Schwanert, diese Annalen CXXXII, 257; Beilstein, Zeitschrift für Chemie, neue Folge I, 213.

Das Aethyltoluol ist wahrscheinlich verschieden von allen bis jetzt bekannten gleich zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen, denn das Cumol aus der Cuminsäure siedet bei 151 bis 152° *), das aus Steinkohlentheer bei 166° **); näher liegt der Siedepunkt des Mesitylens, 162 bis 163°, aber von diesem unterscheidet sich das Aethyltoluol sofort durch sein Verhalten gegen Reagentien.

Das Aethyltoluol löste sich leicht und unter heftiger Reaction in kalt gehaltener rauchender Salpetersäure auf. Als nach längerem Stehen die Flüssigkeit in Wasser gegossen wurde, schied sich eine gelbe, ölige, nicht krystallisirende Nitroverbindung ab. Da diese sich nicht unzersetzt destilliren liefs, besafsen wir kein Mittel, uns von ihrer Reinheit zu überzeugen. Sie wurde defshalb, nach dem Waschen mit Wasser, neben Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

I. 0,2316 Grm. gaben 0,4224 Grm. Kohlensäure = 0,1152 Grm. Ɛ und 0,1027 Grm. Wasser = 0,0114 Grm. H.

II. 0,1803 Grm. gaben 0,3320 Grm. Kohlensäure = 0,0905 Grm. Ɛ und 0,0783 Grm. Wasser = 0,0087 Grm. H.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
$Ɛ_9$	108	51,4	49,74	50,21
H_{10}	10	4,8	4,92	4,82
N_2	28	13,4	—	—
$Θ_4$	64	30,4	—	—
	210	100,0.		

Die erhaltenen Zahlen stimmen nahezu mit den für das Dinitroäthyltoluol berechneten überein, aber wir können darauf nicht viel Gewicht legen, da wir eben nicht im Stande

---

*) Nach Versuchen, die unter meiner Leitung im hiesigen Laboratorium angestellt wurden. Gerhardt (Ann. chim. phys. [3] V, 14, 111) fand ihn bei 153°, Abel (diese Annalen LXIII, 313) bei 148°. *Fittig.*

**) Beilstein, Zeitschrift f. Chemie, neue Folge I, 277.

waren, uns zu überzeugen, ob wir eine einfache Verbindung oder ein Gemenge mehrerer Substanzen unter Händen hatten.

Bei sehr lange fortgesetztem Erwärmen des Aethyltoluols mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure geht dasselbe in eine krystallisirende Trinitroverbindung über, die sich aus Alkohol in ziemlich grofsen, wie es scheint, rhomboëdrischen Krystallen abscheidet, deren Schmelzpunkt bei 92° liegt. Es ist indefs äufserst schwierig, nur eine einigermafsen erhebliche Menge dieser Krystalle zu erhalten, da auch nach sehr langem Kochen der gröfste Theil der entstandenen Nitroverbindungen noch flüssig ist und die Krystalle schwer von den anhängenden flüssigen Verbindungen vollständig zu trennen sind. In dem letzteren Umstande liegt auch wahrscheinlich die Ursache, dafs bei der Analyse der Krystalle der Kohlenstoffgehalt etwas zu niedrig gefunden wurde.

0,2089 Grm. gaben 0,3156 Grm. Kohlensäure = 0,08607 Grm. Ɵ und 0,0669 Grm. Wasser = 0,0074 Grm. H.

	Berechnet		Gefunden
$Ɵ_9$	108	42,35	41,20
H_9	9	3,53	3,55
N_3	42	16,47	—
$Θ_6$	96	37,65	—
	255	100,00.	

Durch ein Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird das Aethyltoluol fast eben so leicht, wie das Methyltoluol oxydirt. Die so erhaltene Säure besafs alle Eigenschaften der Terephtalsäure, aber bei mehreren Analysen wurde der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt constant zu hoch gefunden.

Berechnet $C_8H_6O_4$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	Berechnet $C_9H_8O_4$
C 57,83	59,75	58,5	58,9	59,42	60,00
H 3,62	4,80	4,1	3,9	4,56	4,44.

Da diese Zahlen besser für die Säure $C_9H_8O_4$ als für die Terephtalsäure pafsten und die analysirten Proben von verschiedenen Darstellungen herrührten, glaubten wir anfänglich, dafs sich die der Terephtalsäure homologe Säure gebildet habe, aber die Ungenauigkeit der Analysen konnte auch von einer mit siedendem Wasser nicht zu entfernenden Verunreinigung der Terephtalsäure herrühren. Um hierüber Gewifsheit zu erlangen, wiederholten wir die Oxydationsversuche mit einem ziemlichen Ueberschufs von chromsaurem Kali und Schwefelsäure, und erhitzten noch einige Zeit, nachdem der Kohlenwasserstoff verschwunden war, um die möglicher Weise gebildeten intermediären Säuren ebenfalls vollständig zu oxydiren. Die auf diese Weise erhaltene Säure gab bei der Analyse Zahlen, die mit den für die Terephtalsäure berechneten übereinstimmten.

I. 0,2868 Grm. gaben 0,6067 Grm. Kohlensäure = 0,16546 Grm. C und 0,0997 Grm. Wasser = 0,01107 Grm. H.

II. 0,1561 Grm. gaben 0,3287 Grm. Kohlensäure = 0,08965 Grm. C und 0,0512 Grm. Wasser = 0,00568 Grm. H.

	Berechnet		Gefunden I.	II.
C_8	96	57,83	57,69	57,43
H_6	6	3,62	3,86	3,64
O_4	64	38,55	—	—
	166	100,00.		

Zur weiteren Bestätigung haben wir aus dieser Säure durch Erhitzen mit Wasser und gepulvertem Marmor das Kalksalz dargestellt. Es war, wie der terephtalsaure Kalk, in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirte aus der noch sehr verdünnten heifsen Lösung beim Erkalten in sehr kleinen Nadeln.

0,14655 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes hinterliefsen nach dem Glühen im Gebläsefeuer 0,04045 Grm. Aetzkalk = 0,02889 Grm. Ca.

	Berechnet		Gefunden
$C_8H_4O_4$	164	80,40	—
Ca_2	40	19,60	19,71
	204	100,00.	

Wir glauben es durch diese Versuche als bewiesen betrachten zu dürfen, dafs das Aethyltoluol, eben so wie das Methyltoluol, bei vollständiger Oxydation nur Terephtalsäure liefert und dafs der bei den ersten Analysen zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt einer Verunreinigung der Terephtalsäure mit einem intermediären Oxydationsproduct, vielleicht Toluylsäure, zuzuschreiben ist, welches bei fortgesetzter Behandlung mit dem oxydirenden Gemisch ebenfalls in Terephtalsäure übergeht.

Durch diese Versuche werden die theoretischen Ansichten über die Constitution der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, welche der Eine von uns früher, ehe die vorliegende Arbeit zum Abschlufs gelangt war, an einem anderen Orte *) entwickelte, in jeder Hinsicht bestätigt. Das Xylol des Steinkohlentheeröls ist Toluol, in dem ein Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt ist. Die augenblicklich noch vorhandene geringe Verschiedenheit der Trinitroverbindungen wird — wir zweifeln nicht daran — bei einer genauen Untersuchung des absolut reinen Xylols verschwinden. Da das Toluol selbst aber identisch mit dem methylirten Benzol ist, so mufs das Xylol als Dimethylbenzol $C_6H_4(CH_3)_2$ betrachtet werden, und

*) Nachrichten v. d. königl. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, 30. Nov. 1864, S. 352; Zeitschrift für Chemie, neue Folge, 1, 4.

es läfst sich voraussehen, dafs durch nochmalige Einführung von Methyl in das Xylol ein mit dem Cumol im Steinkohlentheer identischer Kohlenwasserstoff entstehen wird *). Die Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers lassen sich defshalb in folgende Reihe zusammenstellen :

		Siedepunkt
Benzol	C_6H_6	82°
Methylbenzol (Toluol) .	$C_6H_5(CH_3)$	111°
Dimethylbenzol (Xylol) .	$C_6H_4(CH_3)_2$	139°
Trimethylbenzol (Cumol)	$C_6H_3(CH_3)_3$	166°.

Ein Tetramethylbenzol $C_6H_2(CH_3)_4$ ist bis jetzt nicht bekannt, denn die unter dem Namen „Cymol" bekannten Kohlenwasserstoffe, denen wirklich die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$ zukommt und die nicht (wie z. B. das bei 170 bis 172° siedende Cymol aus Steinkohlentheer von Mansfield) unreines Cumol sind, sind anders constituirt und gehören nicht in diese Reihe.

Dieser einfachen Reihe von Kohlenwasserstoffen laufen andere parallel, deren Glieder dadurch gebildet sind, dafs an die Stelle von Wasserstoff im Benzol andere, dem Methyl homologe Alkoholradicale getreten sind. Hierher gehören das Aethyl- und Amylbenzol und das Aethyltoluol (= Aethyl-Methyl-Benzol). Der Grund der Verschiedenheit des Aethylbenzols und Aethyltoluols vom Xylol und Cumol liegt darin, dafs bei den ersteren Verbindungen ein Wasserstoffatom des Benzols durch Aethyl C_2H_5 [= methylirtes Methyl $CH_2(CH_3)$] vertreten ist, das eine Methylatom also ein Wasserstoffatom vertritt, welches nicht dem Benzol, sondern einem anderen Methylatome angehört, während beim Xylol und Cumol die Methylatome nur an die Stelle von Wasserstoffatomen des

*) Versuche, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn Ernst ausführte, haben diese Annahme bereits zur Gewifsheit erhoben.

Fittig.

Benzols getreten sind. Die folgenden Formeln veranschaulichen diese Verschiedenheit :

C_6H_6 Benzol	$C_6H_5(CH_3)$ Toluol	
	$C_6H_4(CH_3)_2$ Xylol	$C_6H_5[CH_2(CH_3)]$ Aethylbenzol
	$C_6H_3(CH_3)_3$ Cumol	$C_6H_4(CH_3)[CH_2(CH_3)]$ Aethyltoluol.

Sehr interessant ist das Verhalten dieser Kohlenwasserstoffe bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Das Methylbenzol (Toluol), das Aethylbenzol, das Amylbenzol und wir dürfen wohl annehmen, alle Kohlenwasserstoffe, welche durch Vertretung von nur einem Wasserstoffatom des Benzols durch ein beliebiges, dem Methyl homologes Radical gebildet sind, liefern bei vollständiger Oxydation Benzoësäure, indem nur das Kohlenstoffatom des einen in das Benzol eingetretenen Methylradicals festgehalten wird, alle übrigen, viel weniger festgebundenen Kohlenstoffatome aber sich abspalten. Dasselbe ist der Fall bei den Kohlenwasserstoffen, welche durch Vertretung von 2 Wasserstoffatomen des Benzols gebildet sind, beim Xylol und Aethyltoluol; sie behalten bei der Oxydation nur den Kohlenstoff der beiden direct in das Benzol eingetretenen Methylradicale, alle übrigen Kohlenstoffatome spalten sich auch hier ab, und es entsteht eine Säure mit C_8. Dafs diese Säure nicht die der Benzoësäure homologe Toluylsäure, sondern Terephtalsäure ist, hat seinen Grund darin, dafs die Toluylsäure selbst, wie die Versuche von Beilstein und Schepper *) mittlerweile bewiesen haben, durch weitere Oxydation in Teraphtalsäure übergeht. Es läfst sich mit ziemlicher Gewifsheit voraussagen, dafs das Cumol, das Aethylxylol und alle anderen Kohlenwasserstoffe, in denen

*) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge I, 213.

drei Wasserstoffatome des Benzols vertreten sind, eine Säure mit 9 Kohlenstoffatomen liefern werden.

Diefs Verhalten der verschiedenen Kohlenwasserstoffe ist aber defshalb von besonders grofser Wichtigkeit, weil es uns einen Rückschlufs aus dem Oxydationsproduct auf die Constitution des Kohlenwasserstoffs ermöglicht. Das Cumol aus der Cuminsäure z. B. liefert bei der Oxydation Benzoësäure, es ist demnach durch Austritt nur eines Wasserstoffatoms des Benzols gebildet, also Propyl-Benzol $\mathrm{C_6H_5(C_3H_7)}$; das Cymol im Römisch-Kümmelöl geht bei der Oxydation in Terephtalsäure über, in ihm müssen defshalb 2 Wasserstoffatome des Benzols durch Alkoholradicale vertreten sein, es ist Propyl-Methyl-Benzol $\mathrm{C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)}$, und es wird sich künstlich aus Bromtoluol und Brompropyl auf dieselbe Weise, wie das Aethyl-Toluol, darstellen lassen.

Kekulé hat vor Kurzem *) die Ansicht ausgesprochen, dafs das Chlorbenzyl sich dadurch von dem eigentlichen Monochlortoluol unterscheide, dafs in ihm ein Wasserstoffatom des eingetretenen Methyls durch Chlor ersetzt sei, $\mathrm{C_6H_5(CH_2Cl)}$, während im eigentlichen Monochlortoluol $\mathrm{C_6H_4Cl(CH_3)}$ ein zweites Wasserstoffatom des Benzols substituirt sei. Da nun aber das von Cannizzaro durch Einwirkung von Chlor auf Toluol erhaltene, bei 175 bis 176^0 siedende Chlortoluol identisch mit dem Chlorbenzyl ist, so mufs, wenn Kekulé's Ansicht richtig ist, bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Chlortoluol und Jodmethyl Aethylbenzol, aber kein Xylol, und bei Anwendung von Bromäthyl nicht Aethyltoluol, sondern Propylbenzol, d. i. das Cumol aus der Cuminsäure entstehen. Wir wendeten bei unseren ersten Versuchen ein Gemisch von Chlortoluol und Jodmethyl an, erhielten aber so wenig glatte Zersetzungen,

*) Bull. de la soc. chim., Févr. 1865, 104.

dafs wir später nur mit der Bromverbindung arbeiteten. Der Gegenstand erschien uns in theoretischer Beziehung aber von so grofser Wichtigkeit zu sein, dafs wir die früher abgebrochenen Versuche jetzt wieder aufgenommen haben. Vielleicht gelingt es, bei der Anwendung von Bromäthyl statt des Jodmethyls eine regelmäfsiger verlaufende Zersetzung zu erzielen. Sollte wirklich bei diesem Versuche das Cumol aus der Cuminsäure entstehen, so wäre dadurch nicht allein die Constitution dieses Kohlenwasserstoffs aufs Unzweifelhafteste festgestellt, sondern auch zugleich die in der vorstehenden Notiz ausgesprochene Ansicht, dafs das Chlor- und Bromtoluol verschieden constituirte Verbindungen seien, als bewiesen zu betrachten.

Wir werden in kurzer Zeit weitere Mittheilungen über diese interessanten Kohlenwasserstoffe machen.

Laboratorium in Göttingen, den 1. Juli 1865.

Ueber eine neue Synthese des Acetons;
von *C. Friedel* *).

Pebal und Freund **) haben vor einigen Jahren das Aceton in der Art durch Synthese dargestellt, dafs sie Zinkmethyl auf Chloracetyl einwirken liefsen, und sie gaben damit der Ansicht eine experimentale Stütze, welche Chancel und Gerhardt sich über die Constitution des gewöhnlichen Acetons und der ganzen Classe an es sich anschliefsender Körper gebildet hatten.

*) Compt. rend. LX, 930.

**) Diese Annalen CXVIII, 21.

Ich habe mich gefragt, ob diese schöne Reaction wohl die einzige sei, welche Aceton entstehen lassen könne, oder ob es nicht möglich sei, denselben Körper auch durch Synthese darzustellen ohne von Acetyl und Methyl enthaltenden Verbindungen auszugehen. Es schien mir, dafs das Chloraceten einen Ausgangspunkt für in dieser Richtung anzustellende Versuche abgeben könne. Bekanntlich hat diese von Harnitzky *) durch Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf Aldehyd erhaltene interessante Chlorverbindung diesem Chemiker schon dazu gedient, die Benzoësäure zu Zimmtsäure umwandeln zu lassen; mit Wasser zusammengebracht bildet sie wieder Aldehyd. Es war zu erwarten, dafs bei Einwirkung des Chloracetens auf die Natriumverbindung des Methylalkohols Aceton oder ein damit isomerer Körper erhalten werde. Es ergab sich, dafs Aceton selbst unter diesen Umständen entsteht.

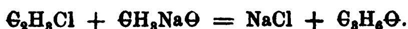
Nachdem ich, unterstützt durch die Beihülfe von Harnitzky bei dieser beschwerlichen und schwierigen Darstellung, eine gewisse Menge krystallisirbaren Chloracetens dargestellt hatte, wog ich eine dem Chlorgehalt des Chloracetens entsprechende Menge Natrium ab und löste dieselbe in gereinigtem und wohl getrocknetem Holzgeist. Durch Destillation wurde der gröfste Theil des überschüssigen Methylalkohols verjagt, und dann das Chloraceten in kleinen Portionen zu der gut abgekühlten Natriumverbindung des Methylalkohols gesetzt. Die Einwirkung war ziemlich gelinde, und alsbald sah man Chlornatrium sich ausscheiden. Das Ganze wurde nun der Destillation unterworfen, und dem Destillat gepulvertes trockenes Chlorcalcium zugesetzt. Letzteres wurde sofort zu einem fast festen Brei, auf welchem eine klare Flüssigkeit schwamm. Nach einigem Stehen wurde,

*) Diese Annalen CXI, 192. *D. R.*

was im Wasserbad überging, abdestillirt und das Destillat mit einer concentrirten Lösung von übermangansaurem Kali behandelt, um den Methylalkohol zu oxydiren, welcher, wie diefs Péan de Saint-Gilles gezeigt hat, durch Oxydationsmittel viel leichter angegriffen wird, als das Aceton.

Auf diese Art wurde eine Flüssigkeit erhalten, die den Geruch des gewöhnlichen Acetons besafs, in Wasser löslich war und, mittelst geschmolzenen Chlorcalciums getrocknet, bei der Destillation zwischen 56 und 60° überging. Bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wurden Zahlen erhalten, welche den von der Formel des Acetons geforderten nahe kamen, indefs etwas zu klein waren. Zwei nochmalige Behandlungen mit übermangansaurem Kali und Chlorcalcium ergaben endlich ein bei 56 bis 57° siedendes, bei der Analyse die der Formel des Acetons entsprechenden Zahlen ergebendes Product. Bei dem Schütteln mit einer Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron löste sich dieses Product unter Erwärmung, und dann bildete sich eine krystallinische, aus glänzenden perlmutterartigen Schuppen bestehende Verbindung.

Das Chloraceten wirkt also auf die Natriumverbindung des Methylalkohols ein unter Bildung von Aceton :



$$C_3H_5Cl + CH_3NaO = NaCl + C_3H_6O.$$

Der Sauerstoff, welcher bei der durch Pebal und Freund entdeckten Reaction in dem Radical Acetyl enthalten war, begleitet hier das Methyl, ohne dafs das sich bildende Product ein anderes wäre, Es scheint mir somit nicht, dafs man ohne jegliche Einschränkung das Aceton als Methyl-Acetyl betrachten könne; man könnte es ebensowohl als Vinyl-Oxymethyl betrachten. Eine andere Thatsache, welche dafür zu sprechen scheint, dafs der Sauerstoff nicht eine wesentliche Rolle bei der Gruppirung der das Aceton zusammensetzenden Atome spiele, ist die Existenz der Jod-

verbindung des Isopropyls, welche sauerstofffreie Verbindung sich von dem Aceton ableitet, und Isopropylalkohol und durch Oxydation des letzteren wiederum Aceton bilden kann.

Untersuchungen über Zucker und zuckerähnliche Körper,

von *L. Carius.*

---

2) Zuckerähnlicher Körper aus Benzol.

Betrachtet man der Traubenzucker oder ihm isomere Körper, z. B. den Inosit, als sechssäurige Alkohole, so führt die schematische Formel derselben auf die Annahme des Radicales $C_6H_6^{VI}$; es lag daher sehr nahe, zwischen dem Benzol, C_6H_6, und diesem hypothetischen Radicale dieselbe Beziehung vorauszusetzen, wie zwischen dem Aethylen und dem Radicale des Aethylenalkohols. Ich habe schon vor drei Jahren *) darauf aufmerksam gemacht, dafs der Weg, diese Frage zu entscheiden, wahrscheinlich in der Untersuchung der Addition von Unterchlorigsäurehydrat an Benzol liege. Rosenstiehl **) versuchte vergeblich auf dem Wege der Behandlung mit essigsauram Silber aus Sechsfach-Chlorbenzol Traubenzücker darzustellen, indem dabei nur chlorhaltige Verbindungen erhalten wurden.

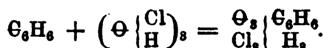
Ich theile im Folgenden die Resultate einer Untersuchung mit, welche sicher nachweisen, dafs das Benzol zu einer

*) Diese Annalen CXXIV, 265.

**) Compt. rend. LIV, 178; auch Jahresber. f. 1862, 481.

zuckerähnlichen Verbindung, $C_6H_{12}O_6$, in der oben genannten Beziehung steht. Diese Verbindung ist aber nicht Traubenzucker oder überhaupt eine bisher bekannte, sondern eine neue Substanz, die ich *Phenose* nennen will.

Trichlorhydrin der Phenose, $\begin{matrix} O_3 \\ Cl_3 \end{matrix}\Big\{\begin{matrix} C_6H_6^{VI} \\ H_3 \end{matrix}$. Wie ich schon früher *) andeutete, verbindet sich Benzol direct mit Unterchlorigsäurehydrat nach der Gleichung :



$$C_6H_6 + \left(O\Big\{\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\right)_3 = \begin{matrix} O_3 \\ Cl_3 \end{matrix}\Big\{\begin{matrix} C_6H_6 \\ H_3 \end{matrix}.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man, wie ich für solche Additionsproducte überhaupt angab. Leider läfst sie sich aber nur überaus mühsam in gröfseren Mengen erhalten; da nämlich die Addition nur dann leicht stattfindet, wenn man das Benzol in eine concentrirte Lösung von Unterchlorigsäurehydrat bringt, so wird, während ein Theil des letzteren sich direct mit Benzol verbindet, der gröfsere Theil zersetzt. Diese Zersetzung scheint aber hauptsächlich auf Kosten des schon gebildeten, gegen Oxydationsmittel sehr empfindlichen, Chlorhydrins stattzufinden, was man aus der reichlichen Bildung von Kohlensäure während des Versuches schliefsen darf. — Die besten Resultate erhielt ich durch Anwendung von je 216 Grm. Quecksilberoxyd in etwa 1 Liter Wasser und 26 Grm. Benzol; man erhält gegen 6 Grm. Trichlorhydrin. Sollte die Darstellung der unterchlorigen Säure nicht gut gelingen, so ist es besser, sie zu anderen Zwecken zu verwenden, da die in solchen Fällen entstandene Chlorsäure die kleine Menge Substanz, welche sich vielleicht bilden würde, fast völlig zersetzt. Die unterchlorige Säure wird in Eiswasser abgekühlt, das Benzol zugesetzt, stark geschüttelt und diefs oft wiederholt, bis

*) Diese Annalen CXXVI, 195.

nach 2 Tagen etwa die unterchlorige Säure verschwunden ist.

Das gebildete Trichlorhydrin befindet sich fast vollständig in der Lösung, welche abfiltrirt, durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, mit Kochsalz gesättigt und wiederholt mit Aether geschüttelt wird. Nach Abdestilliren des Aethers aus der Lösung bleibt das Trichlorhydrin als farblose, dicke Flüssigkeit zurück, die man vor Luftzutritt geschützt bei niederer Temperatur stehen läfst. Das Trichlorhydrin krystallisirt dann allmälig aus, und es bleibt eine Lösung, die tm luftverdünnten Raume über Schwefelsäure abgedampft noch etwas fast reines Trichlorhydrin liefert. Für die Analyse habe ich die Substanz noch durch Umkrystallisiren aus Aether, Abpressen und Trocknen über Schwefelsäure gereinigt.

Die Analyse durch Verbrennung mit chromsaurem Blei und für Bestimmung des Chlors durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäure gab :

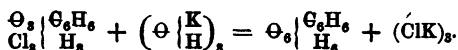
	Angewandt	Kohlensäure	Wasser	Angewandt	Chlorsilber	Silber
1.	0,2545	0,2874	0,0918	0,1680	0,3035	0,0018
2.	0,1819	0,2049	0,0633	0,2313	0,4175	0,0030

	Gefunden 1.	Gefunden 2.	Berechnet nach der Formel $C_6H_9Cl_3O_3$:
Kohlenstoff	30,80	30,72	30,57
Wasserstoff	4,00	3,87	3,82
Chlor	45,01	45,05	45,23
Sauerstoff	—	—	20,38
			100,00

Das Trichlorhydrin der Phenose ist im reinen Zustande bei niederer Lufttemperatur fest und krystallisirt in farblosen, oft ziemlich grofsen aber sehr dünnen Blättchen, deren Form ich nicht bestimmen konnte; unter dem Mikroscop erscheint es in breiten, denen der Benzoësäure ähnlichen Nadeln. Es

schmilzt schon bei etwa + 10°, sein Schmelzpunkt wird aber durch Spuren von anhängendem Alkohol, Aether, Benzol oder Wasser erniedrigt; da es ferner aus der Luft rasch Wasser aufnimmt, und auch allmälig in braune theerartige Zersetzungsproducte übergeht, so ist eine genaue Bestimmung des Schmelzpunktes sehr schwer. Beim Erhitzen verdampft ein Theil unzersetzt, aber schon unter 100° erleidet es theilweise Zersetzung. Beim Kochen seiner Lösung verdampft ein grofser Theil mit dem Wasser. Es löst sich in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht, in Wasser wenig, zieht aber an der Luft rasch etwas Wasser an unter Bildung einer zähen Flüssigkeit. — Es besitzt einen schwachen, eigenthümlichen Geruch und brennenden Geschmack.

Durch Alkalien wird das Trichlorhydrin sehr leicht unter Abscheidung alles Chlors zersetzt; neben Chlormetall bilden sich hierbei stets zwei Körper, von denen der eine, die in der folgenden Abhandlung beschriebene *Benzonsäure*, wenn die Reaction heftig war, fast allein auftritt; der zweite ist die Phenose, welche nach folgender Gleichung entsteht :



$$\begin{matrix}\Theta_3\\ Cl_3\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_6H_6\\ H_3\end{matrix}\right. + \left(\Theta\left\{\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right.\right)_3 = \Theta_6\left\{\begin{matrix}C_6H_6\\ H_6\end{matrix}\right. + (ClK)_3.$$

Das Trichlorhydrin schliefst sich in seinem Verhalten gegen Salpetersäure auffallend an die wasserstoffreicheren organischen Körper, die s. g. Fettkörper, an. Erhitzt man es mit verdünnter Salpetersäure, so wird es leicht oxydirt und bildet Oxalsäure; setzt man zugleich salpetersaures Silber zu, so wird schon bei 100° alles Chlor als Chlorsilber abgeschieden, wie es in ähnlicher Weise nur bei Chloräthyl u. s. w. der Fall ist. Nitroverbindungen habe ich bis jetzt nicht erhalten können.

Phenose, $\Theta_6\left\{\begin{matrix}C_6H_6\\ H_6\end{matrix}\right.$. Die Darstellung dieser Verbindung ist mit aufserordentlichen Schwierigkeiten verbunden. Ver-

setzt man die wässerige Lösung des Trichlorhydrins mit Kalihydrat und erwärmt, so wird selbst noch bei starker Verdünnung fast nur Benzoësäure gebildet, und die geringen Mengen von Phenose, die entstanden, durch den nothwendigen Ueberschufs von Kalihydrat in humusartige Körper verwandelt. Sogar Barythydrat wirkt zu heftig ein, besonders auch, weil der Ueberschufs desselben aus dem entstandenen zuckerähnlichen Körper eine Säure bildet. Kohlensaures Natron in verdünnter Lösung bewirkt fast allein Bildung von Phenose, die auch gröfsentheils unzersetzt erhalten werden kann, obgleich auf einem sehr umständlichen Wege.

Die beste Methode der Darstellung ist folgende. Man löst Trichlorhydrin, 1 Mol., in etwas Alkohol und mischt mit viel Wasser, so dafs eine klare, nur etwa 1 pC. haltende Lösung entsteht, setzt dann kohlensaures Natron, 3 Mol., hinzu und erwärmt die sich bald schwach bräunende Lösung im Kolben auf dem Wasserbade 6 bis 8 Stunden lang. Die Flüssigkeit wird nun genau mit Salzsäure neutralisirt, und zur Entfernung der zugleich gebildeten kleinen Menge Benzoësäure und Spuren unveränderten Trichlorhydrins wiederholt mit Aether geschüttelt, darauf vorsichtig fast zur Trockne verdampft, und der Brei von Kochsalzkrystallen mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung verdampft, und der Rückstand mit starkem Alkohol behandelt; das Filtrat enthält die Phenose mit wenig mehr Kochsalz als der Verbindung $\Theta_6H_{12}\Theta_6$, NaCl entspricht; es liefert beim langsamen Verdunsten neben Kochsalzkrystallen tafelförmige Krystalle, die jener Verbindung anzugehören scheinen. — Die letzte alkoholische Lösung wird mit Essigsäure schwach angesäuert und durch essigsaures Blei genau ausgefällt, das Filtrat und die alkoholische Waschflüssigkeit mit Ammoniak versetzt und mit ammoniakalischer Lösung von essigsaurem Blei ausgefällt,

der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat durch sehr vorsichtige Behandlung mit kohlensaurem Silber von den letzten Spuren von Chlorwasserstoff befreit und verdampft, oder, wenn es nicht ganz farblos sein sollte, vorher mit (*kalkfreier*) Thierkohle behandelt.

Der zähflüssige Rückstand mufs auf Chlor geprüft werden; enthält er Chlor, so bestimmt man dessen Menge und erwärmt die wässerige Lösung mit Barythydratlösung, $(BaH\Theta)_2$ auf 1 At. vorhandenen Chlors, entfernt den Baryt vorsichtig durch Schwefelsäure, Chlorwasserstoff durch kohlensaures Silber und verdampft von Neuem.

Man erhält durch längeres Stehen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume die Phenose als feste, schwach gefärbte, amorphe Masse, die an der Luft zerfliefst; sie schmeckt süfs, ähnlich dem Traubenzucker, hinterher scharf, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether.

Die Analyse durch Verbrennung im Sauerstoffstrom ergab aus 0,3212 Grm. Substanz 0,4674 Kohlensäure und 0,2020 Wasser.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\Theta_6H_{12}\Theta_6$:
Kohlenstoff	39,68	39,99
Wasserstoff	6,99	6,68
Sauerstoff	—	53,55
		100,00

Andere Analysen gaben bis um 0,7 pC. Kohlenstoff zu wenig, was seinen Grund in der Schwierigkeit, die Substanz ohne Anziehung von Wasser abzuwägen, und in einem fast nicht zu vermeidenden kleinen Gehalt von unorganischen Substanzen (Kalk) hat.

Beim Erhitzen wird die Phenose braun, und schon etwas über 100° unter Verbreitung von Caramelgeruch zersetzt. Bei trockener Destillation erhält man, während viel Kohle zurückbleibt, ein saures Destillat, auf dem eine theerartige

Flüssigkeit schwimmt; die saure Flüssigkeit enthält reichlich *Essigsäure*, welche ich durch Darstellung von essigsaurem Baryum und Silber sicher nachgewiesen habe.

Die Phenose wird durch Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien rasch in humusartige Körper verwandelt; letztere bilden aber zugleich eine Säure, die der aus Traubenzucker entstehenden Glucinsäure zu entsprechen scheint. Man erhält diese Säure leicht durch Behandlung der Phenose in verdünnter Lösung mit überschüssiger Barythydratlösung bei 100°, Entfernung des Baryts durch Schwefelsäure und Verdampfen der durch Thierkohle entfärbten Lösung als farblose, amorphe, an der Luft rasch zerfliefsende Masse. Ihre Lösung reagirt sauer und bildet in Wasser leicht lösliche amorphe Salze mit den Metallen der Alkalien und Erden, deren Lösung mit essigsaurem Blei und salpetersaurem Silber weifse flockige Niederschläge giebt. Der Bleiniederschlag wird beim Erwärmen mit der Flüssigkeit körnig-krystallinisch, der Silberniederschlag erst bei längerem Kochen reducirt. Diese Beständigkeit des Silbersalzes und der Umstand, dafs sie Kupferoxyd in alkalischer Lösung nicht reducirt, unterscheidet die Säure leicht von der Phenose. Durch verdünnte Salpetersäure wird sie leicht zu Oxalsäure oxydirt.

Die Analyse des bei 60° getrockneten Calciumsalzes gab aus 0,2466 Grm. Substanz 0,3236 Kohlensäure und 0,1276 Wasser; ferner aus 0,2418 Grm. Substanz 0,0616 kohlensauren Kalk.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $C_6H_{11}CaO_6$:
Kohlenstoff	35,79	36,17
Wasserstoff	5,75	5,53
Calcium	10,19	10,05
Sauerstoff	—	48,23
		100,00

Die Säure enthält also Wasserstoff und Sauerstoff noch im Verhältnifs des Wassers; wahrscheinlich enthält sie aber nicht $C_6H_{12}O_6$, sondern ähnlich der Glucinsäure diese Elemente weniger denen von Wasser.

Metallverbindungen der Phenose lassen sich wegen dieser leichten Veränderlichkeit durch Alkalien schwer darstellen. Die alkoholische Lösung der Phenose giebt mit einer solchen von Kalihydrat einen zähen Niederschlag einer Kaliumverbindung, die rasch mit Alkohol gewaschen und in Wasser gelöst durch Fällen mit essigsaurem Blei und Zerlegen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff noch unveränderte zuckerähnliche Substanz wiedergewinnen läfst. Die Lösung der Phenose löst ferner Kalk- oder Barythydrat und selbst frisch gefällten kohlensauren Kalk, wobei sich aber keine Kohlensäure entwickelt.

Der erwähnte Bleiniederschlag ist flockig und weifs und färbt sich beim Kochen mit der Flüssigkeit röthlichbraun. Für die Analyse habe ich diese Verbindung dargestellt durch Fällung der Lösung der Phenose mit ammoniakalischem essigsaurem Blei, Auswaschen vor Kohlensäure geschützt und Trocknen bei 60° im Wasserstoffstrom. Der Niederschlag enthielt keine wägbare Menge von Kohlensäure, die er feucht sehr rasch aus der Luft aufnimmt.

Die Analyse gab durch Verbrennen mit chromsaurem Blei aus 0,5265 Grm. Substanz 0,1780 Kohlensäure und 0,0426 Wasser; ferner 1) aus 0,4118 Substanz 0,4727 und 2) aus 0,2965 Substanz 0,3418 schwefelsaures Blei.

	Gefunden		Berechnet nach der Formel
	1	2	$O_6\left\{\begin{matrix}C_6H_6\\Pb_3\end{matrix}\right.$
Kohlenstoff	9,22	—	9,06
Wasserstoff	0,90	—	0,75
Blei	78,45	78,79	78,11
Sauerstoff	—	—	12,08
			100,00.

Im Molecul der Phenose sind also 6 At. H durch Metalle ersetzbar. Die zahlreichen Versuche, intermediäre Aether darzustellen, scheiterten bis jetzt an der leichten Zersetzbarkeit der Phenose unter Bildung humusartiger Körper; ich hoffe aber, dieses Ziel zu erreichen, indem ich, in ähnlicher Weise wie bei Darstellung der Aether des Propylphycites, von dem Trichlorhydrin ausgehe.

In Schwefelsäurehydrat löst sich die Phenose ohne Färbung und giebt nach vorsichtigem Verdünnen durch Neutralisation mit kohlensaurem Baryt ein leicht lösliches Baryumsalz, dessen Lösung beim Stehen und besonders Verdampfen unter Abscheidung von schwefelsaurem Baryum zersetzt wird.

Ich habe bis jetzt keinen Nitrokörper der Phenose darstellen können; sie löst sich ohne bemerkbare Oxydation in stark abgekühltem Salpetersäurehydrat, aber auch durch Zusatz von Schwefelsäurehydrat tritt keine Abscheidung ein.

Die Phenose ist gegen Oxydationsmittel so empfindlich wie Traubenzucker. Bei gelindem Erwärmen mit selbst verdünnter Salpetersäure wird sie oxydirt und bildet als einziges Product, welches ich bis jetzt nachweisen konnte, *Oxalsäure*. — Die Phenose verhindert wie Traubenzucker die Fällung von Kupferoxyd durch Kalihydrat, und die entstandene blaue Lösung scheidet beim Stehen in der Kälte allmälig, beim Kochen sofort Kupferoxydul ab. Mischt man ihre Lösung mit schwefelsaurem Kupfer und essigsaurem Natron, so scheidet auch diese Lösung in gelinder Wärme Kupferoxydul aus; aus Silbersalzen scheidet sie in alkalischer Lösung sofort schwarzes metallisches Silber ab.

Versuche, die Phenose durch Behandlung mit Hefe oder mit faulem Käse und kohlensaurem Kalk in ähnlicher Weise zu zersetzen, wie den Traubenzucker bei dessen Gährungserscheinungen, sind bisher völlig mifslungen. Ich habe weder Milchsäure, Buttersäure noch ein anderes Zersetzungs-

product nachweisen können, und scheint die Phenose also überhaupt nicht gährungsfähig zu sein.

Die mitgetheilten Thatsachen stellen die Existenz einer sicher in die Klasse der s. g. zuckerähnlichen Körper gehörenden Verbindung fest, die ohne Zweifel als *sechssäuriger Alkohol* aufzufassen ist, und zum Benzol in der Beziehung, wie Aethylenalkohol zum Aethylen steht. Die Aehnlichkeit der Phenose mit den bekannten Zuckerarten ist eine Bestätigung der Ansicht, welche letztere als alkoholähnliche Körper betrachtet. — Ich habe neben der Fortsetzung dieser Untersuchung auch die Additionen der Homologen des Benzols an Unterchlorigsäurehydrat aufgenommen. Toluol bildet eine zähflüssige Verbindung, welche $\begin{matrix}\Theta_3\\Cl_3\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}\Theta_7H_8\\H_3\end{matrix}$ zu sein scheint, und sich dem Trichlorhydrin der Phenose sehr ähnlich verhält.

Die Untersuchung hat aber als vielleicht wichtigstes Ergebnifs die endliche Vereinigung der beiden bisher scheinbar ganz getrennten grofsen Körperklassen, der s. g. aromatischen und Fettkörper, welche hier durch einfache Reactionen zum ersten Male ausgeführt ist. Die Phenose und sogar schon das Trichlorhydrin derselben tragen vollkommen den Character der s. g. Fettkörper, und es ist damit entschieden, dafs die Unterschiede im Verhalten der aromatischen Körper von dem der Fettkörper durchaus nicht in einer wesentlich verschiedenen Constitution, oder gar einem verschiedenen Zustande ihres Kohlenstoffs zu suchen sind, sondern allein in dem relativen Vorherrschen des Kohlenstoffgehalts der ersteren. Man kann sich diefs ohne Hypothese leicht erklären; so die gröfsere Beständigkeit des Benzols, wenn man bedenkt, dafs hier die Summe der Anziehungskräfte des Kohlenstoffs, 14 chemische Einheiten, nur 6 At. H aber viel fester halten, als im Caprolen die 12 At.

H. Auch die scheinbar auffallende Thatsache, dafs diese ungesättigten Molecule, z. B. $\mathrm{C_nH_{2n-6}}$, viel weniger leicht additionelle Verbindungen eingehen, als die nahezu gesättigten, z. B. $\mathrm{C_nH_{2n}}$, erklärt sich so; denn es ist zu erwarten, dafs bei sehr vorherrschendem Kohlenstoffgehalt die eigenthümliche, hier indifferente Natur des freien Kohlenstoffs gröfseren Einflufs auf die Eigenschaften der Verbindungen hat.

Um diese Frage mit voller Sicherheit entscheiden zu können, habe ich versucht, aus Phenose, also ursprünglich aus *Benzol*, durch Reduction mit Jodwasserstoff *Caprolen* darzustellen. Bringt man eine concentrirte Lösung von Phenose mit einem Ueberschufs einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Jodwasserstoffsäure zusammen und destillirt, so geht mit den Dämpfen von Jodwasserstoff und Wasser eine dünne Flüssigkeit über, welche sich als jodwasserstoffsaures Caprolen erwies, während die gröfste Menge der Phenose in kohlige Massen verwandelt wird. Behandelt man in derselben Weise das Trichlorhydrin der Phenose, so findet dieselbe Bildung von jodwasserstoffsaurem Caprolen statt, indem sich zugleich in dem vorgelegten Wasser reichlich Chlorwasserstoff nachweisen läfst. Das Trichlorhydrin giebt aber dabei zur Bildung einer anderen jodhaltigen Verbindung Veranlassung, die gröfstentheils im Destillationsgefäfse bleibt; sie ist nach dem Waschen mit Kalilösung und Trocknen eine feste krystallinische, schmelzbare und ohne Zersetzung destillirbare Substanz, deren Analyse Zahlen gab, die sehr nahe mit dem Verhältnifs $\mathrm{C_{18}H_{20}J_2O_3}$ stimmen. Diese letztere Verbindung wird nicht erhalten, wenn man das Trichlorhydrin mit Jodwasserstoff im zugeschmolzenen Rohre bei 120° behandelt. Beim Oeffnen des Rohres entweicht dann Chlorwasserstoff mit Spuren eines brennbaren Gases (Caprolendampf?); erhitzt man so oft von Neuem, bis kein Chlor-

wasserstoff mehr auftritt, so geht bei der Destillation eine reichlichere Menge jodwasserstoffsauren Caprolens über.

Das erhaltene jodwasserstoffsaure Caprolen scheint identisch zu sein mit dem von Erlenmeyer und Wanklyn durch Reduction aus Mannit erhaltenen, von ihnen βHexyljodür genannten Körper; wenigstens gab die durch Waschen mit Schwefligsäure und kohlensaurem Natron und Destillation mit Wasser gereinigte Substanz durch Behandlung mit alkoholischer Kalihydratlösung Jodkalium und Caprolen.

Die Analyse durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäure lieferte aus 0,4032 Grm. Substanz 0,4395 Jodsilber und 0,0055 Silber, entsprechend 60,51 pC. Jod, während die Formel C_6H_{12}, HJ 59,91 pC. Jod verlangt.

Die besten Resultate der Reduction erhielt ich durch Erhitzen von Trichlorhydrin mit einer nicht ganz gesättigten Jodwasserstofflösung und etwas Phosphor, bis erst der Phosphor verschwunden, und dann zuletzt bei 150° keine weitere Vermehrung des ausgeschiedenen Jodes bemerkbar war. Das wie oben erhaltene und gereinigte Product war eine farblose, nur wenig Jod haltende Flüssigkeit; sie wurde, um vorhandenes jodwasserstoffsaures Caprolen zu zersetzen, mit alkoholischer Kalihydratlösung behandelt und durch Destillation gereinigt, wobei sie zwischen 68 und 72° überdestillirte. Die Flüssigkeit stellte sich aufser durch diesen Siedepunkt auch durch Zusammensetzung und andere Eigenschaften als Caprolen dar, welches ohne Zweifel durch Einwirkung der Jodwasserstoffsäure und Phosphorsäure bei hoher Temperatur aus zuerst entstandenem jodwasserstoffsaurem Caprolen gebildet war. Die farblose Flüssigkeit hatte einen an Amylen erinnernden Geruch; sie löste sich in Schwefelsäurehydrat mit rother Farbe, aus welcher Lösung beim Verdünnen eine nicht sehr dünnflüssige, stark riechende Flüssigkeit (Paracaprolen) abgeschieden wurde; sie löste sich bei vorsichti-

gem Eintropfen in abgekühltes Salpetersäurehydrat unter Bildung von viel Salpetrigsäure, und diese Lösung schied nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt Nichts ab, wodurch die Abwesenheit von Benzol bewiesen wird.

Die Analyse durch Verbrennen mit chromsaurem Blei gab aus 0,1232 Grm. Substanz 0,3880 Kohlensäure und 0,1538 Wasser.

	Gefunden	Berechnet f. C_6H_{12}
Kohlenstoff	85,88	85,71
Wasserstoff	13,87	14,29
	99,75	100,00.

Eine Bestimmung der Dampfdichte ergab :

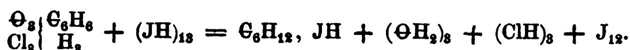
Angewandt	Vol.	Temp.	Corrigirter Druck
0,0932 Grm.	57,865 CC.	199,6° C.	0,5795,

woraus 2,84 folgt, während die berechnete Dampfdichte für C_6H_{12} 2,91 ist.

Die Entstehung des jodwasserstoffsauren Caprolens wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht :



$$O_6\left\{\begin{matrix}C_6H_6\\H_6\end{matrix}\right. + (JH)_{13} = C_6H_{12},\ JH + (OH_2)_6 + J_{12}.$$



$$\begin{matrix}O_3\\Cl_3\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_6H_6\\H_3\end{matrix}\right. + (JH)_{13} = C_6H_{12},\ JH + (OH_2)_3 + (ClH)_3 + J_{12}.$$

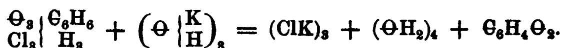
Ich kann diese Mittheilung nicht schliefsen, ohne meinem Assistenten, Herrn Dr. v. Gilnhausen, für den Eifer zu danken, mit welchem er mir besonders bei der Darstellung des Trichlorhydrins behülflich war.

Heidelberg, August 1865.

Ueber ein neues Homologes der Benzoë-säure;

von *Demselben*.

Diese Säure, $C_6H_4\Theta_2$, entsteht aus dem Trichlorhydrin der in der vorigen Abhandlung beschriebenen Phenose durch Einwirkung von Alkalien *) nach der Gleichung :



$$\left.\begin{matrix}\Theta_3\\ Cl_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_6H_6\\ H_3\end{matrix} + \left(\Theta\left\{\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right.\right)_3 = (ClK)_3 + (\Theta H_2)_4 + C_6H_4\Theta_2.$$

Ich habe schon angegeben, dafs man sie als Nebenproduct bei Darstellung der Phenose gewinnen kann; will man sie in gröfseren Mengen darstellen, so löst man das Trichlorhydrin, 1 Mol., in Alkohol, setzt warm gesättigtes Barytwasser, $\left(\Theta\left\{\begin{matrix}Ba\\ H\end{matrix}\right.\right)_6$ enthaltend, hinzu, erhitzt einige Stunden im Kolben auf dem Wasserbade, fällt den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure und dampft das Filtrat auf ein kleines Volum ab. Aus der concentrirten Flüssigkeit scheidet Salzsäure fast die ganze Menge der Säure; die abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit Aether geschüttelt noch etwas davon; beide Portionen müssen durch Krystallisation aus heifsem Wasser gereinigt werden.

Die krystallisirte, im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknete Säure gab bei der Analyse :

1) Durch Verbrennen mit chromsaurem Blei aus 0,2256 Grm. Substanz 0,5501 Kohlensäure und 0,0792 Wasser; 2) durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohre mit jodsaurem Silber und Schwefelsäurehydrat aus 0,0706 Grm. Substanz und 1,1196 $JAg\Theta_3$ 0,1723 Kohlensäure und durch Titrirung $n = 4$, $t = 58,3$, $t' = 32,5$, $a = 0,00509$

---

*) Sie ist nie fertig gebildet in dem Product der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Benzol enthalten.

	Gefunden 1)	Gefunden 2)	Berechnet nach der Formel $C_6H_4O_2$
Kohlenstoff	66,49	66,51	66,67
Wasserstoff	3,90	3,78	3,70
Sauerstoff	—	29,60	29,63
		99,89	100,00.

Ich will die Säure *Benzensäure* nennen, um ihre Entstehung aus Benzol damit anzudeuten. Die Benzensäure krystallisirt aus heifsem Wasser beim Erkalten in äufserst dünnen, farblosen, in Masse perlglänzenden kleinen Blättchen, ebenso durch Verdunsten der wässerigen oder alkoholischen Lösung, oder durch Sublimation. Diese gewöhnlich nur mikroscopischen Blättchen sind monoklinometrisch, meist achtseitig und oft zu Rosetten vereinigt. Die Säure besitzt einen schwachen, an Gaultheriaöl erinnernden Geruch. Sie schmilzt über 110° zur farblosen Flüssigkeit, die bei 235° etwa destillirt *), sublimirt schon bei etwa 100° und destillirt mit Wasserdämpfen wie Benzoësäure. Beim Kochen mit wenig Wasser schmilzt der ungelöste Theil schwierig; kühlt aber die heifse Lösung ohne Bewegung ab, so scheidet sie sich anfangs in Tröpfchen (milchig) aus, wie Benzoësäure.

Die Säure löst sich in heifsem Wasser wie es scheint weniger als Benzoësäure, in kaltem sehr wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht.

Der Siedepunkt und besonders die in Folgendem beschriebenen chemischen Eigenschaften beweisen, dafs die Benzensäure das Homologe der Benzoësäure ist. Dieselbe Säure scheint, obwohl in sehr unreinem Zustande, schon von

---

*) Ueber physikalische Eigenschaften der Säure und ihres Aethyläthers hoffe ich bald nähere Mittheilungen machen zu können; ihr Siedepunkt liegt um etwa 15° von dem der Benzoësäure entfernt, ähnlich wie der der letzteren vom Siedepunkte der αToluylsäure um 15°,5 abliegt.

Froehde *) beobachtet zu sein; er erhielt sie als wachsartige Masse von strahliger Structur und 97⁰ Schmelzpunkt durch Oxydation von Leim und Eiweifskörpern, wefshalb er sie Collinsäure nennt, neben einem ihr zugehörigen aldehydartigen Körper. Ferner haben Warren de la Rue und H. Müller **) durch Einwirkung von Salpetersäure auf „gereinigtes Steinkohlentheeröl" eine bei 60⁰ schmelzende Säure erhalten, die sie für identisch mit Froehde's Säure halten.

Höchst wahrscheinlich entsteht die Benzensäure auch bei Oxydation von Benzol durch Chromsäure, wie Benzoësäure aus Toluol, und ich habe in dieser Richtung schon Versuche begonnen.

Die Benzensäure reagirt in Lösung stark sauer und bildet sehr gut characterisirte Salze, die grofse Aehnlichkeit mit denen der Benzoësäure besitzen. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die erwärmte alkoholische Lösung erhält man den dünnflüssigen, angenehm riechenden Aethyläther der Säure. Phosphorsuperchlorid verwandelt sie in ein Chlorid, welches mit Wasser wieder Benzensäure und Chlorwasserstoff liefert. Ihr Verhalten beim Erhitzen mit Kalkhydrat ist im Folgenden beschrieben.

Gegen Oxydationsmittel, Salpetersäure und Chromsäure ist die Benzensäure sehr beständig; durch längere Einwirkung von Salpetersäure bildet sich eine gelbe, in breiten Nadeln krystallisirende Nitrosäure.

Die Salze der Benzensäure mit *Kalium*, *Natrium* und *Ammonium* sind leicht löslich; letzteres krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten seiner überschüssiges Ammoniak haltenden Lösung in verworrenen breiten Nadeln und Blättchen,

*) Journal für pract. Chemie LXXIX, 303.

**) Diese Annalen CXX, 339.

und verliert beim Abdampfen seiner Lösung in der Wärme Ammoniak. Auch das Calcium- und Baryumsalz sind leicht löslich.

Die Lösung dieser Salze wird durch Eisenchlorid gelbroth, flockig gefällt, wie bei Benzoësäure; ferner giebt Kupferchlorid einen grünen, körnig-krystallinischen Niederschlag, essigsaures Blei einen weifsen flockigen, der sich beim Erhitzen in der Flüssigkeit löst und beim Erkalten in körnigen, undurchsichtigen, mikroscopischen Krystallen abscheidet; diesem Bleisalz ganz ähnlich verhält sich das Silbersalz; Quecksilberchlorid bringt keine Fällung hervor.

Benzensaures Baryum, $\Theta\left\{\begin{matrix}\Theta_6H_3\Theta\\Ba\end{matrix}\right.$, ΘH_2, krystallisirt beim Verdampfen seiner wässerigen Lösung in schönen glänzenden kleinen Blättchen (eben so beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung), deren Krystallwasser bei 100° allmälig entweicht.

Die Analyse des *lufttrockenen* Salzes gab aus 0,5867 Grm. Substanz 0,3504 schwefelsaures Baryum, entsprechend 35,12 pC. Baryum; die Formel $\Theta_6H_3Ba\Theta_2$, ΘH_2 verlangt 35,39 pC. Baryum.

Die Verbrennung mit chromsaurem Blei des bei 100° getrockneten Salzes gab aus 0,2178 Grm. Substanz 0,3258 Kohlensäure und 0,0383 Wasser. Rechnet man den oben gefundenen Baryumgehalt ebenfalls auf wasserfreies Salz aus, so erhält man :

	Gefunden	Berechnet für $\Theta_6H_3Ba\Theta_2$
Kohlenstoff	40,80	41,02
Wasserstoff	1,95	1,71
Baryum	38,74	39,03
Sauerstoff	—	18,24
		100,00.

Benzensaures Blei, $\Theta\left\{\begin{matrix}\Theta_6H_3\Theta\\Pb\end{matrix}\right.$, wie oben angegeben dargestellt und krystallisirt.

Die Analyse gab aus 0,2355 Grm. Substanz 0,1686 schwefelsaures Blei, entsprechend 48,94 pC. Blei, während die Formel $\Theta_6H_3Pb\Theta_2$ 49,17 pC. Blei verlangt.

Fällt man die schwach ammoniakalische Lösung des Ammoniumsalzes durch eine eben solche von essigsaurem Blei, so erhält man einen anfangs flockigen, später dichter werdenden Niederschlag eines *basischen* Salzes.

Dasselbe gab im luftverdünnten Raume getrocknet aus 0,2662 Grm. Substanz 0,2452 schwefelsaures Blei, entsprechend 62,96 pC. Blei; die Formel $\Theta_6H_8Pb\Theta_2$, ΘPbH verlangt 62,55 pC. Blei.

Erhitzt man benzensaures Baryum mit Natronkalk bis etwa 300°, so wird die Benzensäure in ganz ähnlicher Weise zersetzt, wie unter gleichen Umständen die Benzoësäure; es destillirt ohne Gasentwickelung anfangs ein farbloser, sehr flüchtiger Kohlenwasserstoff, dem sich bei steigender Temperatur ein stark und angenehm riechendes gelbes Oel von hohem Siedepunkte und Wasser beimengen. Im Rückstande bleiben neben kohlensaurem Salz Spuren unveränderten benzensauren Salzes und Kohle.

Ich konnte bis jetzt nur etwa 10 Grm. reine Benzensäure zu dem Versuche verwenden, die als bei 100° getrocknetes Baryumsalz mit dessen dreifachem Gewichte Natronkalk gemengt unter Vorlegen einer kleinen Schicht Natronkalk in einer Verbrennungsröhre mit angefügter Kühlvorrichtung erhitzt wurden. Das Product wurde zur Abscheidung des Kohlenwasserstoffs mit etwas Kalihydrat versetzt, im Wasserbade der Kohlenwasserstoff abdestillirt und durch Chlorcalcium getrocknet; ich erhielt etwa 3 Grm. so gereinigtes Product.

Der erhaltene Kohlenwasserstoff siedet bei etwa 60°, ist eine farblose, sehr dünne und specifisch leichte Flüssigkeit, die bei — 15° nicht fest wird, und einen schwachen, angenehmen Geruch besitzt.

Eine Analyse desselben, die ich bis jetzt erst anstellen konnte, gab 93,46 pC. Kohlenstoff und 6,45 pC. Wasserstoff,

während die Formel C_5H_4 93,76 pC. Kohlenstoff und 6,24 pC. Wasserstoff verlangt. — Der Kohlenwasserstoff löst sich in Schwefelsäurehydrat nicht merklich, in rauchender Schwefelsäure dagegen leicht, und die mit Wasser verdünnte Lösung liefert durch Neutralisation mit kohlensaurem Baryum ein leichtlösliches Baryumsalz. In abgekühltes Salpetersäurehydrat getropft bildet der Kohlenwasserstoff eine Lösung, die durch Wasserzusatz einen dünnflüssigen gelben Körper von dem eigenthümlichen Geruch des Nitrobenzols abscheidet.

Dem Mitgetheilten zufolge ist, obwohl die Untersuchung noch keineswegs abgeschlossen ist, kein Zweifel mehr, dafs der erhaltene Körper ein neues Glied der homologen Reihe von Kohlenwasserstoffen, C_nH_{2n-6}, ist, von der Zusammensetzung C_5H_4; ich will es durch den Namen *Pentol* unterscheiden, um die 5 At. C, welche es enthält und die Zugehörigkeit in die Reihe des Benzols zu bezeichnen. — Die höher siedenden Nebenproducte bei der beschriebenen Zersetzung des benzensauren Baryums sind höchst wahrscheinlich ähnlicher Natur, wie die Nebenproducte der Darstellung von Benzol aus Benzoësäure; ich werde sie später untersuchen. Die Zersetzung der Benzensäure läfst sich also im Wesentlichen in folgender Gleichung ausdrücken :



$$C_6H_4O_2 = CO_2 + C_5H_4.$$

Da alle bis jetzt bekannten Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-6} unter den Producten der trockenen Destillation von organischen Körpern aufgefunden sind, so scheint es mir sehr wahrscheinlich, dafs auch das Pentol und vielleicht sogar der noch unbekannte Körper C_4H_2, an dessen Existenz ich nicht zweifle, in jenen Producten sich eingemengt finden. — Ich habe einen Versuch zu seiner Nachweisung gemacht, indem ich den zwischen 50 und 60° siedenden Theil des käuflichen Benzols (aus *Steinkohlentheer*) so oft fractionirt

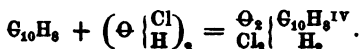
destillirte, bis zuletzt in einer Menge von etwa 500 Grm. Alles bis 60° überdestillirt war, und also sicher kein Benzol mehr vorhanden sein konnte. Das so erhaltene Gemenge besteht hauptsächlich aus wasserstoffreicheren Körpern, für deren Entfernung ich noch kein Mittel kenne. Indessen liefert es mit rauchender Schwefelsäure eine Säure, deren Barytsalz leicht löslich und dem phenylschwefligsauren Baryum ähnlich ist, und mit Salpetersäurehydrat eine dem Nitrobenzol ganz ähnliche Nitroverbindung. — Ich setze die Untersuchung hierüber fort, und wünsche nur eine möglichst grofse Quantität von Material zu erhalten.

Heidelberg, August 1865.

Ueber einen neuen viersäurigen Alkohol, Naphtenalkohol;

von Dr. *Robert Neuhoff.*

Den Ausgangspunkt für die Darstellung dieses Körpers bildet ein Dichlorhydrin, welches durch Addition von Unterchlorigsäurehydrat an Naphtalin entsteht :



$$\mathrm{C}_{10}H_8 + \left(\Theta \left\{ \begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix} \right.\right)_2 = \begin{matrix} \Theta_2 \\ Cl_2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \mathrm{C}_{10}H_8^{IV} \\ H_2 \end{matrix} \right. .$$

Dieses *Naphtendichlorhydrin* erhält man nach demselben Verfahren, wie es von Carius für Darstellung von Additionsproducten des Unterchlorigsäurehydrates an Kohlenwasserstoffe überhaupt beschrieben ist *). Man bringt in die überschüssige, ziemlich concentrirte Lösung von Unterchlorigsäurehydrat das sorgfältig gereinigte Naphtalin als feines

*) Diese Annalen CXXVI, 195.

Pulver, schüttelt oft, und filtrirt nach 24 Stunden, wo der Geruch nach unterchloriger Säure gewöhnlich verschwunden ist, von dem Quecksilberoxychlorid ab, bei dem indessen noch reichliche Mengen des Dichlorhydrins mit etwas unverändertem Naphtalin und anderen Chlorverbindungen desselben bleiben. Das Filtrat wird, nach Entfernung des gelösten Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff, mit Kochsalz gesättigt und das Dichlorhydrin durch Schütteln mit Aether ausgezogen; durch Abdestilliren des Aethers und Trocknen im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure erhält man es rein.

Naphtendichlorhydrin ist ein hellgelb gefärbter, in deutlich ausgebildeten Prismen krystallisirender Körper; es schmilzt in gelinder Wärme zur öligen Flüssigkeit und wird in höherer Temperatur zersetzt; an der Luft bräunt es sich rasch.

Die Analyse ergab: Durch Verbrennen mit chromsaurem Blei und gekörntem Kupferoxyd im Sauerstoffstrom aus 0,1730 Grm. Substanz 0,3267 Kohlensäure und 0,0689 Wasser; durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohre durch Salpetersäure und chromsaures Kali aus 0,2045 Grm. Substanz 0,2853 Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\begin{matrix}\Theta_2\\ Cl_2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_{10}H_8\\ H_2\end{matrix}\right.$
Kohlenstoff	51,50	51,50
Wasserstoff	4,42	4,29
Chlor	34,52	34,72
Sauerstoff	—	9,49
		100,00.

Naphtendichlorhydrin ist nur wenig löslich in Wasser, leicht dagegen in Alkohol und Aether. Es wird durch Alkalien sehr leicht zersetzt nach der Gleichung:



$$\begin{matrix}\Theta_2\\ Cl_2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_{10}H_8\\ H_2\end{matrix}\right. + \left(\Theta\left\{\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right.\right)_2 = (ClK)_2 + \Theta_4\left\{\begin{matrix}C_{10}H_8\\ H_4\end{matrix}\right..$$

Zur Gewinnung des auf diese Weise entstehenden viersäurigen *Naphtenalkohols* behandelt man das Dichlorhydrin (1 Mol.) in alkoholisch-wässeriger Lösung einige Stunden lang in gelinder Wärme mit Kalihydrat (3 bis 4 Mol.). Nach beendigter Zersetzung verdünnt man mit dem mehrfachen Volum Wasser *), filtrirt wenn nöthig, säuert mit Salzsäure an, sättigt die Lösung mit Kochsalz und entzieht ihr den theilweise schon als flockige Masse abgeschiedenen Alkohol durch Schütteln mit Aether.

Sollte der nach Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand stark gefärbt sein, so mufs er in alkoholischer Lösung mit Thierkohle behandelt werden.

Der Naphtenalkohol ist vielleicht farblos, er färbt sich aber an der Luft sehr rasch bräunlich, und ich habe ihn immer nur schwach gefärbt erhalten; er krystallisirt in deutlich ausgebildeten Prismen, schmilzt in gelinder Wärme und ist nicht unzersetzt destillirbar; er ist fast nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich.

Die Analyse des über Schwefelsäure in luftverdünntem Raume getrockneten Alkohols durch Verbrennen mit gekörntem Kupferoxyd im Sauerstoffstrom ergab aus 0,1502 Grm. Substanz 0,3557 Kohlensäure und 0,0846 Wasser.

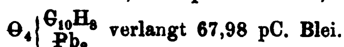
	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\Theta_4\left\{\begin{matrix}C_{10}H_8\\H_4\end{matrix}\right.$
Kohlenstoff	61,06	61,22
Wasserstoff	6,26	6,12
Sauerstoff	—	32,66
		100,00.

*) Der Naphtenalkohol ist als Kaliumverbindung vorhanden und bleibt so im Wasser gelöst. Daher kann man mit Vortheil aus mit Naphtalin verunreinigtem Dichlorhydrin, welches bei seiner Darstellung neben Quecksilberoxychlorid auf dem Filter blieb, durch Ausziehen aus diesem Gemenge mit Alkohol, Fällung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff und Behandlung in der Lösung mit Kalihydrat u. s. w. wie oben, Naphtenalkohol gewinnen, der frei von Naphtalin und zur Darstellung weiterer Verbindungen hinreichend rein ist.

Der Alkohol bildet Metallverbindungen, indem 4 At. H in seinem Mol. durch Metalle ersetzt werden können; die Verbindungen lassen sich indessen schwer rein erhalten. Er löst sich in wässeriger Kalilösung mit bräunlicher Farbe, die an der Luft bald dunkelbraun wird. Seine Lösung in Alkohol wird nicht direct, aber wohl nach Zusatz von wenig Ammoniak durch die Lösungen von Blei-, Silber- und anderen Metallsalzen gefällt; die anfangs wenig gefärbten Niedersahläge färben sich an der Luft stärker, und der Bleiniederschlag zieht dabei Kohlensäure an.

Zur Darstellung der Bleiverbindung wurde die alkoholische Lösung des Naphtenalkohols mit Wasser gemischt, bis sich Nichts weiter abschied, dann vorsichtig Ammoniak zugefügt, bis der ausgeschiedene Alkohol genau wieder gelöst war, und die klare Lösung durch essigsaures Blei ausgefällt, der Niederschlag sorgfältig vor Kohlensäure geschützt ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

Die Analyse ergab aus 0,6607 Grm. Substanz 0,6608 schwefelsaures Blei, entsprechend 68,31 pC. Blei; die Formel


$\Theta_4\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_{10}H_8}\\ \mathrm{Pb_2}\end{matrix}\right.$ verlangt 67,98 pC. Blei.

Aus dieser Bleiverbindung scheidet Salzsäure den Alkohol wieder unverändert ab.

Die Versuche zur Darstellung intermediärer Aether des Naphtenalkohols haben bis jetzt wenig befriedigende Resultate gegeben. Der Alkohol löst sich in Schwefelsäurehydrat mit brauner Farbe, und hat man mindestens das vierfache der berechneten Menge Säure angewandt, so scheidet sich beim vorsichtigen Verdünnen der Lösung mit Wasser nichts wieder ab, und man erhält durch Neutralisation mit kohlensaurem Baryum, Calcium oder Blei in Wasser leicht lösliche Salze eines sauren Aethers der Schwefelsäure. Diese Lösungen färben sich beim Stehen oder Abdampfen intensiv

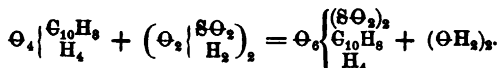
und schön gelbroth, indem zugleich schwefelsaures Salz abgeschieden wird.

Allein das *Calciumsalz* habe ich in annähernd reinem Zustande erhalten, durch Auflösen des Abdampfrückstandes in verdünntem Alkohol, Filtriren durch Thierkohle und vorsichtiges Abdampfen zur Krystallisation. Es stellt schwach gefärbte büschelförmig vereinigte Prismen dar.

Die Analyse des bei 60° getrockneten Salzes gab aus 0,2917 Grm. Substanz 0,0999 schwefelsauren Kalk, entsprechend 10,05 pC. Calcium; die Formel $\Theta_6\left\{\begin{matrix}(S\Theta_2)_2\\ C_{10}H_8,\end{matrix}\right. H_2Ca_2$ verlangt 10,11 pC. Calcium.

Indessen ist diese Uebereinstimmung mit der Theorie auch nur zufällig, indem die Analyse um etwa 1 pC. Kohlenstoff zu wenig gab.

Der angeführten Calciumbestimmung zufolge würde die Reaction der Bildung der Säure durch folgende Gleichung wiedergegeben werden :



$$\Theta_4\left\{\begin{matrix}C_{10}H_8\\ H_4\end{matrix}\right. + \left(\Theta_2\left\{\begin{matrix}S\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right.\right)_2 = \Theta_6\left\{\begin{matrix}(S\Theta_2)_2\\ C_{10}H_8\\ H_4\end{matrix}\right. + (\Theta H_2)_2.$$

Wird der Alkohol mit Essigsäurehydrat erwärmt, so scheidet sich aus der erst entstandenen Lösung eine grofse Menge kohliger Harzmasse ab, während in der Lösung kein Essigsäure-Aether, sondern ein schön roth gefärbtes Zersetzungsproduct enthalten ist, welches der neutralisirten Flüssigkeit durch Aether entzogen werden kann.

Ich hoffe ätherartige Verbindungen des Naphtenalkohols auf anderem Wege, aus dem Dichlorhydrin, leichter erhalten zu können, und mufs mich für jetzt damit begnügen, festgestellt zu haben, dafs der Naphtenalkohol H_4 in ähnlicher Weise ersetzen läfst, wie die bekannten mehrsäurigen Alkohole, besonders die Phycite *).

---

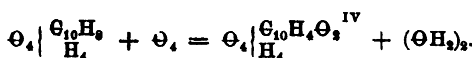
*) Man könnte daher den Alkohol auch mit dem Namen *Naphtenphycit* belegen.

Oxydationsproduct des Naphtenalkohols. Behandelt man Naphtenalkohol mit sehr verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade, so löst er sich allmälig, indem er oxydirt wird, auf. Die hellgelbe Flüssigkeit liefert, nachdem alle Salpetersäure durch öfteres Abdampfen mit Wasser entfernt ist, eine schwach gelb gefärbte, in Prismen krystallisirende Säure, die sich in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löst.

Die aus Wasser krystallisirte, bei 60° getrocknete Säure gab bei der Analyse durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohre mit jodsaurem Silber und Schwefelsäurehydrat *) folgende Resultate : 1) 0,1102 Grm. Substanz gaben 0,2154 Kohlensäure, die Titrirung mifslang; 2) 0,1334 Grm. Substanz, 1,3420 jodsaures Silber, 0,2583 erhaltene Kohlensäure, n = 4, t = 48,4, t' = 24,1, a = 0,005678.

	Gefunden		Berechnet nach der Formel
	1.	2.	$C_{10}H_8O_6$
Kohlenstoff	53,28	52,80	53,57
Wasserstoff	—	3,52	3,57
Sauerstoff	—	42,73	42,86
		99,05	100,00

Diese Säure, die ich mit dem Namen *Naphtoxalsäure* belegen will, steht in derselben Beziehung zum Naphtenalkohol, wie die Oxalsäure zum Aethylenalkohol; sie ist entstanden nach der Gleichung :



$$O_4\left\{\begin{matrix}C_{10}H_8\\H_4\end{matrix}\right. + O_4 = O_4\left\{\begin{matrix}C_{10}H_4O_2{}^{IV}\\H_4\end{matrix}\right. + (OH_2)_2.$$

Die Säure ist ausgezeichnet durch grofse Beständigkeit; sie sublimirt über 100° erhitzt in sehr schönen, glänzenden Krystallen, die monoklinoëdrische Säulen mit basischem Pinakoïde sind. Sie ist eine starke Säure, bildet mit Ammonium und Baryum in Wasser leicht lösliche krystallisirende Salze. Ich habe bis jetzt nur das Silbersalz analysirt, welches aus

*) Vgl. Ladenburg, diese Annalen CXXXV, 1. — Die Versuche, diese Säure durch Verbrennung mit chromsaurem Blei oder Kupferoxyd und Sauerstoff zu analysiren, gaben schlechte Resultate.

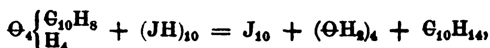
der Lösung des Ammoniumsalzes durch Fällung mit salpetersaurem Silber leicht rein erhalten wird.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die Lösung der Säure genau mit Ammoniak neutralisirt und durch salpetersaures Silber gefällt, der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen und bei 60° getrocknet.

Die Analyse ergab aus 0,1390 Grm. Substanz 0,0905 Chlorsilber, entsprechend 49,00 pC. Silber; die Formel $\Theta_4\left\{\begin{matrix}C_{10}H_4\Theta_2\\H_2Ag_2\end{matrix}\right.$ verlangt 49,32 pC. Silber.

Das Silbersalz ist amorph, hellgelb, schwer in kaltem Wasser, sehr leicht in Salpetersäure und in Ammoniak löslich. Das Bleisalz wird durch essigsaures Blei aus der Lösung des Ammoniumsalzes als gelblich weifser, amorpher, in viel warmem Wasser löslicher Niederschlag erhalten.

Reductionsproduct des Naphtenalkohols. Naphtenalkohol oder das Dichlorhydrin desselben werden durch eine sehr concentrirte Lösung von Jodwasserstoff etwas über 100° allmälig verändert. Erhitzt man längere Zeit im zugeschmolzenen Rohre, so bildet sich eine dünnflüssige Substanz, welche mit Wasserdämpfen abdestillirt, und durch Waschen mit kohlensaurem Natron rein und frei von Chlor und Jod erhalten wird. Sie ist eine Lösung von Naphtalin in einem zweiten Körper, wahrscheinlich einem Kohlenwasserstoff, den ich wegen Mangels an Material noch nicht rein erhalten konnte, und über den ich bald weitere Mittheilungen hoffe machen zu können; wenn ich aber aus dem Geruch der Substanz und ihrer flüssigen hellgelben Nitroverbindung vermuthen darf, so ist die Verbindung Cymol, $C_{10}H_{14}$. Die Bildung dieses Kohlenwasserstoffes könnte erfolgen nach der Gleichung :



$$\Theta_4\left\{\begin{matrix}C_{10}H_8\\H_4\end{matrix}\right. + (JH)_{10} = J_{10} + (\Theta H_2)_4 + C_{10}H_{14},$$

wahrscheinlich indem zuerst die Jodwasserstoffverbindung, $C_{10}H_{12}$, HJ, entstände. — Das Vorhandensein des Naphtalins in dem Reductionsproduct erklärt sich sehr leicht.

Schliefslich erfülle ich eine angenehme Pflicht, wenn ich hierdurch dem Herrn Prof. Carius, in dessen Laboratorium ich vorstehende Untersuchung ausführte, für dessen reichliche Hülfe meinen besten Dank ausspreche.

Heidelberg, den 14. August 1865.

Untersuchungen über das Zirkonium;

von *L. Troost* *).

Wie es die physikalischen und die chemischen Eigenschaften der Zirkon-Verbindungen schon vermuthen lassen, zeigt das Zirkonium mehr Aehnlichkeit mit dem Silicium als mit irgend einem anderen bekannten Element.

Es liefs sich auch voraussehen, dafs das Radical der Zirkonerde einzelne Eigenschaften mit dem Aluminium gemein haben müsse, und dafs es also in einer natürlichen Classification zwischen diese beiden Körper zu stellen sei.

Die dem Silicium nahe stehenden Elemente, das Bor und der Kohlenstoff, sind in sehr deutlicher Weise dadurch characterisirt, dafs ihnen eine dreifache Form zukommt, welche sie nach einander dem Diamant, dem Graphit und der Holzkohle oder dem amorphen Kohlenstoff vergleichbar sein läfst; mit anderen Worten, sie lassen sich nach ihren physikali-

*) Gekürzt aus Compt. rend. LXI, 109.

schen Eigenschaften dem Typus der Classe, nämlich dem Kohlenstoff vergleichen. Das Aluminium steht diesem Typus ferner; es ist ein wahres Metall. Ist nun das Zirkonium ein Metall wie das Aluminium oder ein Metalloïd wie das Silicium?

Krystallisirtes Zirkonium. — Das krystallisirte Zirkonium, wie ich es erhalten habe, ist eine sehr harte, stark glänzende Substanz, die nach Farbe, Glanz und Brüchigkeit dem Antimon ähnelt. Es bildet breite Blätter, welche leicht nach zwei Richtungen spalten, die unter sich unter 93° und beide gegen die am Meisten ausgebildete Fläche unter 103° geneigt sind; diese Winkelangaben können nicht sehr genau sein, weil die bisher von mir erhaltenen Krystallblätter, die oft 1 Centimeter in der Breite messen, nur 0,1 bis 0,2 Millimeter dick sind. Die Form dieser Krystalle leitet sich also sehr wahrscheinlich von einem symmetrisch-schiefen Prisma ab.

Das specifische Gewicht des krystallisirten Zirkoniums ist 4,15, nahezu dasselbe wie das der Zirkonerde. Bekanntlich ist auch das specifische Gewicht des krystallisirten Siliciums nahezu das der Kieselerde. Das Zirkonium ist bestimmt weniger schmelzbar als das Silicium; doch sind die Schwierigkeiten bei Schmelzversuchen mit Körpern, die dünnblätterig und leicht spaltbar sind, so grofs, dafs ich keine Ansicht bezüglich der Schmelztemperatur dieses Körpers aussprechen will.

Das krystallisirte Zirkonium widersteht der Einwirkung des Sauerstoffs bei lebhafter Rothglühhitze; es überkleidet sich bei Weifsglühhitze mit einer dünnen irisirenden Oxydschichte, welche das noch übrige Metall schützt; es verbrennt nur in der Flamme des Knallgas-Gebläses.

Mit Chlor geht es bei Dunkelrothglühhitze, unter stärkerem Erglühen, Verbindung zu Chlorzirkonium ein. Schmelzendes Kalihydrat wird durch das Zirkonium zersetzt, welches

sich auf Kosten des Wassers unter Wasserstoffentwickelung oxydirt; die Einwirkung hört auf, wenn das Kali wasserfrei geworden ist. Schmelzender Salpeter und schmelzendes chlorsaures Kali wirken auf das krystallisirte Zirkonium nicht ein. Bei langem Erhitzen des Zirkoniums mit Kieselsäure zum Hellrothglühen reducirt es dieselbe unter Bildung von Zirkonerde und amorphem Silicium; unter denselben Umständen scheint die Borsäure nicht bemerklich angegriffen zu werden.

Schwefelsäure und Salpetersäure wirken in der Kälte auf das Zirkonium nicht ein; heifs und concentrirt greifen sie es sehr langsam an. Gasförmige Chlorwasserstoffsäure wird bei Dunkelrothglühhitze durch das Zirkonium zersetzt; es bildet sich dasselbe Chlorid, das bei Einwirkung des Chlors auf Zirkonium entsteht; es bildet sich keine niedrigere Chlorverbindung, wie diefs bei dem Silicium der Fall ist. Concentrirte wässerige Chlorwasserstoffsäure wirkt in der Kälte auf das Zirkonium nicht ein, und letzteres unterscheidet sich hierdurch von dem Aluminium; bei 50° beginnt die Einwirkung, die indessen selbst bei 100° nur langsam vor sich geht. Königswasser wirkt in der Kälte nur sehr langsam, aber in der Hitze ziemlich rasch auf das Zirkonium ein. Das eigentliche Lösungsmittel des Zirkoniums ist die Fluorwasserstoffsäure, die in concentrirter oder verdünnter Lösung, selbst in der Kälte rasch einwirkt; diese Eigenschaft unterscheidet das Zirkonium vom Silicium, welches der Einwirkung dieser Säure widersteht.

Ich habe das krystallisirte Zirkonium in folgender Weise erhalten. In einem aus Gaskohle gefertigten Tiegel wird 1 Th. des Doppelsalzes von Fluorzirkonium und Fluorkalium mit 1,5 Th. Aluminium bis zu Eisenschmelzhitze erhitzt. Nach dem Erkalten des Tiegels findet man an der Oberfläche des Aluminiums Krystallblättchen dicht an einander gedrückt wie die Blätter eines Buches. Behandelt man die

Aluminiummasse mit Chlorwasserstoffsäure, die mit ihrem zweifachen Volum Wasser verdünnt ist, so scheidet man zunächst die Zirkoniumblättchen ab; wenn dann alles Aluminium gelöst ist, bleiben noch Blättchen einer Legirung von Aluminium und Zirkonium. Die Aehnlichkeiten dieser beiden Körper machen, dafs sie sich nach allen Verhältnissen zu lösen scheinen.

Die Einwirkung des Aluminiums auf das Fluordoppelsalz geht schon bei einer weniger hohen Temperatur vor sich, aber dann erhält man fast nur eine Legirung von Zirkonium und Aluminium.

Man kann für die Darstellung des krystallisirten Zirkoniums an der Stelle des Fluordoppelsalzes von Zirkonium und Kalium auch ein Chlordoppelsalz von Zirkonium und Natrium anwenden.

541 Milligrm. krystallisirtes Zirkonium gaben bei der Analyse 722 Zirkonerde (für reines Zirkonium würden sich 733 Milligrm. Zirkonerde berechnen), ferner 13 Milligrm. Thonerde und 7 Milligrm. Kieselsäure; also :

Zirkonerde	722	entsprechend	533	Zirkonium
Thonerde	13	„	7	Aluminium
Kieselsäure	7	„	3	Silicium.

Bevor ich das eben angegebene Verfahren zur Darstellung des krystallisirten Zirkoniums anwendete, liefs ich Chlorzirkoniumdampf zu Aluminium treten, welches in einer Porcellanröhre erhitzt war, durch welche ein Wasserstoffstrom ging; nach beendigter Operation blieb eine schwammige Masse, an deren Oberfläche mittelst des Mikroscops sehr deutlich Winkel zu erkennen waren, doch allzu klein um gemessen werden zu können.

Indem ich mittelst der galvanischen Batterie das Fluordoppelsalz von Zirkonium und Kalium oder das Chlordoppelsalz von Zirkonium und Natrium zersetzte, erhielt ich stark

glänzende Krystallblättchen in dem Chlor- oder Fluordoppelsalz steckend, welche das Wasser schon in der Kälte zersetzten, wie diefs bei dem durch Electrolyse dargestellten Aluminium der Fall ist.

Graphitartiges Zirkonium. — Die graphitartige Modification des Zirkoniums scheint nur unter ganz besonderen Bedingungen zu entstehen; ich habe das Zirkonium in Form kleiner, sehr leichter stahlgrauer Schuppen nur in der Art erhalten, dafs ich Zirkonerde-Natron mittelst Eisen bei Kupferschmelzhitze zu zersetzen versuchte.

Amorphes Zirkonium. — Amorphes Zirkonium wurde zuerst von Berzelius 1824 erhalten, welcher es durch Zersetzung des Fluordoppelsalzes von Zirkonium und Kalium mittelst Kalium darstellte. Der auf diese Art abgeschiedene Körper ist Kohlenstaub ganz ähnlich; er leitet die Electricität schlecht. Er ist leicht entzündlich : im leeren Raum erhitzt und nach dem Erkalten in die Luft geworfen, brennt er wie pyrophorisches Eisen; an freier Luft erhitzt kommt er schon unterhalb der Rothglühhitze zum Verbrennen.

Ich erhielt amorphes Zirkonium mit allen den von Berzelius angegebenen Eigenschaften, als ich die Anwendung der verschiedenen Verfahren versuchte, welche das Aluminium leicht in zusammengeschmolzenen Massen und das Silicium im krystallisirten Zustand geben. So entsteht es, wenn man Chlorzirkoniumdampf über Natrium leitet, das sich in einer zum Rothglühen erhitzten Porcellanröhre befindet, oder wenn man das Chlordoppelsalz von Zirkonium und Natrium mit Natrium oder mit Natrium und Zink in einem Tiegel erhitzt. — Man erhält auch amorphes Zirkonium, wenn man bei den eben erwähnten Darstellungen Magnesium an der Stelle des Natriums anwendet.

Die hier mitgetheilten Untersuchungen scheinen mir festzustellen, dafs das Zirkonium in der Familie des Kohlenstoffs eine ähnliche Rolle spielt, wie das Antimon in der Familie des Stickstoffs. Es bildet den Uebergang zwischen dem Metalloïd Silicium und dem Metall Aluminium und rechtfertigt vollständig die durch H. Sainte-Claire Deville vorgeschlagene Classification, welcher als eine natürliche Gruppe bildend Kohlenstoff, Bor, Silicium, Zirkonium und Aluminium zusammengestellt hat.

Zur Geschichte der Darstellung des Acetylens;

von *A. Butlerow.*

Max Berend hat das Acetylen durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Aethylenbromid bereitet und glaubt, dafs diese Bereitungsmethode von Sawitsch herrühre und noch nicht veröffentlicht sei (diese Annalen CXXXV, 257). — Dieser Ausspruch veranlafst mich zu folgender Berichtigung : Die in Rede stehende Methode der Acetylenbereitung gehört nicht Sawitsch an, sondern wurde im Laboratorium unserer Universität von Miafsnikoff gefunden, während Sawitsch zu derselben Zeit in Wurtz' Laboratorium Acetylen durch Einwirkung von Amylalkohol-Natron auf Bromvinyl erhalten hat. Der Zufall wollte, dafs Miafsnikoff's Mittheilung gerade zu derselben Zeit nach Paris gelangte, als Sawitsch's Entdeckung gemacht wurde.

Beide unabhängig von einander gemachte Arbeiten wurden an demselben Abende der Société chimique de Paris mitgetheilt und sind in ihrem Bulletin veröffentlicht (1861, Séance du 25 Janvier, S. 7 und 12).

Sawitsch und Miafsnikoff, die beide reichlich begabt waren und von denen die Wissenschaft gewifs manche wichtige Leistung erwarten konnte, sind beide frühzeitig gestorben; ich glaube aber doch meine Schuldigkeit zu thun, wenn ich die vorstehenden Thatsachen mittheile.

Kasan, am $^4/_{16}$. October 1865.

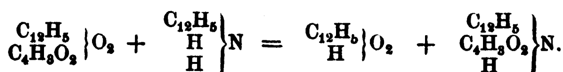
Ueber die Darstellung der Anilide;

von *Lauth* *).

Nach vergeblichen Versuchen, Diphenylamin $(C_{12}H_5)_2HN$ durch Erhitzen von einfach-gebromtem Benzol mit Anilin zu erhalten (die Umsetzung könnte gemäfs der Gleichung $C_{12}H_5Br + (C_{12}H_5)H_2N = HBr + (C_{12}H_5)_2HN$ vor sich gehen, aber selbst bei 250° findet keine Einwirkung statt), wurde die Einwirkung des Anilins auf essigsaures Phenyl versucht. Letzteres wurde dargestellt durch Einwirkung von Chloracetyl auf Phenol nach gleichen Aequivalenten, wo es sich

*) Im Auszug aus Bulletin de la Société chimique de Paris, 1865, III, 164.

unter Entwickelung von Chlorwasserstoffgas bildet und durch Destillation gereinigt als eine ziemlich angenehm riechende, bei 190° siedende Flüssigkeit erhalten wurde. Auch bei dem Erhitzen von Anilin mit essigsaurem Phenyl, unter gewöhnlichem Druck oder in geschlossenem Gefäfse bis 250°, entsteht kein Diphenylamin, sondern es bilden sich Phenol und Acetanilid :



$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Letztere beiden Körper lassen sich leicht durch Destillation von einander trennen, oder besser noch durch Behandeln des Gemisches mit einem Alkali, welches unter Lösung des Phenols das Acetanilid zurückläfst, das durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser weifs und rein erhalten wird. Aus dem benzoësauren Phenyl und anderen analogen Phenylverbindungen lassen sich wohl in ähnlicher Weise die entsprechenden Anilide darstellen.

Register

über

Band CXXXIII, CXXXIV, CXXXV und CXXXVI (der neuen Reihe Band LVII, LVIII, LIX und LX), Supplementband III, Heft 3 und IV, Heft 1

oder

Jahrgang 1865 der Annalen.

Sachregister.

A.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Y.

Z.

Autorenregister.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

R.

S.

Ausgegeben den 30. December 1865.

Druck von W. Keller in Gieſsen.



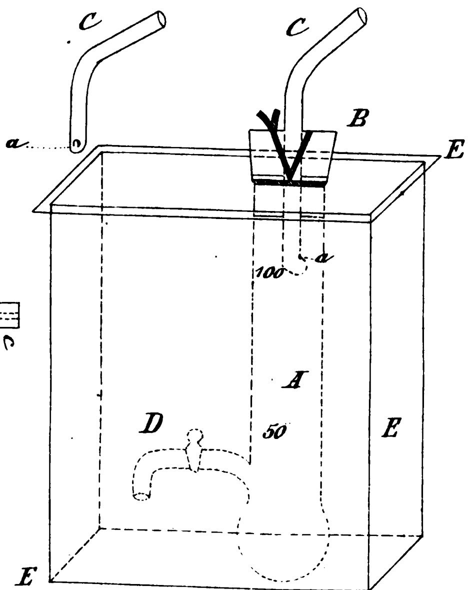


Fig. 1.

Fig. 2.

Lith. Anst. v. M. Singer, Leipzig.